

SÉRIE A, N° 3557.

N° D'ORDRE : 4429.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CLAUDINE MORIN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES POLYPHOSPHATES DE
SODIUM, POTASSIUM ET CALCIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 novembre 1960 devant la Commission d'Examen :

MM. CHAUDRON

Président.

CHAMPETIER,
FREYMANN.

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1961

SÉRIE A, N° 3557.

N° D'ORDRE : 4429.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CLAUDINE MORIN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES POLYPHOSPHATES DE
SODIUM, POTASSIUM ET CALCIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 novembre 1960 devant la Commission d'Examen :

MM. CHAUDRON

Président.

CHAMPETIER,
FREYMANN.

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1961



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... J. PÉRÈS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	NORMANT	T	Synthèse organique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	BÉNARD	T	Chimie minérale.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
BOURCART	T	Géogr. physique et Géol. dynamique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
GRASSÉ	T	Évolution des être organisés.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	Mlle LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
WYART	T	Minéralogie.	SALEM	T	Mathématiques générales.
TEISSIER	T	Zoologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	DEVILLIERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
MONNIER	T	Physiologie générale.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	PISOT	T	Techniques mathématiques de la Physique.
LAFFITTE	T	Chimie Générale.	E. ROCH	T	Géologie.
FAVARD	T	Géométrie supérieure	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
COULOMB	T	Physique du Globe.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
P. DRACH	T	Zoologie.	RIZET	T	Génétique.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
EPHROSSI	T	Génétique.	Mme TONNELAT ..	T	Relativité.
WURMSER	T	Biologie physicochimique.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) Orsay.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
LUCAS	T	Recherches Physiques.	BRUSSET	T	Chimie minérale.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies.
ARNULF	T	Optique appliquée.	Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	Mme HUREL-PY ..	T	Biologie végétale (P.C.B.).
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	BRUN	T	Mécanique expérimentale des Fluides.
DANJON	T	Astronomie.	LEDERER	T	Chimie biologique.
PETIT	T	Biologie maritime.	Mme DUBREIL	T	Mathématiques.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	Mme LE LONG	T	Mathématique (E.N.S.).
GALLIEN	T	Embryologie.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	COTTE	T	Physique (Orsay).
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).	J. E. DUBOIS	T	Chimie organique.
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	A. MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
L'HÉRITIER	T	Génétique.	OLMER	T	Énergétique générale.
GRIVET	T	Radioélectricité.	ROUAULT	T	Physique générale.
PONCIN	T	Mécanique générale.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
QUELET	T	Chimie organique.	BROSSEL	T	Physique atomique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	BUSER	T	Physiologie comparée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	CAMUS	T	Physiologie végétale (3 ^e cycle).
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	CASTAING	T	Physique générale.
JUNG	T	Pétrographie.	CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	PANNETIER	T	Chimie (S.P.C.N.).
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.	POSSOMPES	T	Zoologie.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	PULLMANN	T	Chimie théorique.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité.
PRUVOST	T	Géologie.	TONNELAT	T	Biologie physicochimique.
AMIEL	T	Chimie générale.	VILLE	T	Économétrie.
HOCART	T	Minéralogie.	WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
J. P. MATHIEU	T	Physique (Orsay).	DODÉ	T	Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	FREYMAN	T	Physique générale.
MAY	T	Zoologie (Orsay).	GUINOCHE	T	Biologie végétale (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.	Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
GUINIER	T	Physique des Solides.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
JOST	T	Physiologie comparée.	ARNOULT	T	Electronique.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	CHAPELLE	T	Physique (M.P.C.) (Orsay).
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
CHOUARD	T	Physiologie végétale.	DENY	T	Mathématiques (M.G.P.).
MALAVARD	T	Aviation.	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
BRELOT	T	Calcul différentiel.	G. LUCAS	T	Géologique.

ALLARD . . .		Chimie physique.	BERTEIN	Électronique.
BERTHELOT		Phys. nucl. et radioactivité.	BOUSSIÈRES	Chimie des radioéléments.
BRICARD		Météorologie et physique de l'atmosphère.	M ^{me} COUTURE	Physique (P.C.B.).
M ^{me} ALBE-FESSARD		Psychophysiologie.	ELLENBERGER	Géologie structurale et géologie appliquée.
FRIEDEL		Physique des solides.	FRANC	Biologie animale.
M. JULIA		Étude des molécules organiques complexes.	SCHNELL	Botanique tropicale.
LENDER		Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).	STOLKOWSKI	Physiologie générale.
MAGAT		Physico-chimie des rayonnements.	ACHER	Chimie biologique (Orsay).
M ^{lle} QUINTIN	T	Électrochimie.	BAUDOIN	Biologie animale (P.C.B.).
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	BEAUMONT	Biologie animale (S.P.C.N.).
BENOIT	T	Physiologie animale.	BLAMONT	Géophysique ionosphère.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	BOURREAU	Biologie végétale S.P.C.N. (Orsay).
CHARLOT	T	Chimie analytique.	D. CURIE	Physique (M.G.P.).
HAISSINSKY	T	Radiochimie.	DURAND-DELGA	Géologie.
LEMÉE	T	Physiologie (B.M.P.V.).	FRÉON	Chimie (P.C.B.).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.).	HELLER	Physiologie végétale.
M. CHATELET		Chimie (S.P.C.N.).	TORTRAT	Calcul des probabilités.
JEAN		Physique nucléaire et radioactivité.	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
MATTLER		Physique (S.P.C.N.).	MAGNAN	Physique (M.P.C.).
L. MICHEL		Physique théorique des hautes énergies.	DAUDEL	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
RUMPF		Chimie (P.C.B.).		Biologie végétale (S.P.C.N.).
BERGERARD		Zoologie (Orsay).	M ^{lle} FOURCROY	

Secrétaire général C. MONIER.

A MON MAITRE

MONSIEUR ANDRÉ BOULLÉ

PROFESSEUR A L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES

Témoignage de respectueuse reconnaissance.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MES PARENTS

Ces recherches ont été poursuivies au Laboratoire de Chimie de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, sous la direction de M. le Professeur BOULLÉ; je suis heureuse de lui exprimer ma profonde reconnaissance, pour l'orientation qu'il a donné à cette étude, dont il a suivi le déroulement avec un intérêt constant.

Je prie M. LECOMTE, Membre de l'Institut, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, d'accepter l'expression de ma respectueuse reconnaissance; l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans son laboratoire et les conseils qu'il m'a prodigués, ont permis d'aborder, grâce à la spectroscopie infrarouge, l'étude de la constitution moléculaire de certains composés.

Le Centre National de la Recherche Scientifique, grâce à l'aide matérielle qu'il m'a apportée, m'a permis d'entreprendre et de mener à bien les recherches dont les résultats vont être exposés; aussi, je prie M. le Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique d'accepter mes respectueux remerciements, pour les facilités qui m'ont été accordées.

J'exprime ma respectueuse gratitude à M. l'Inspecteur Général des Mines FRIEDEL, Directeur de l'École des Mines, qui n'a jamais cessé de s'intéresser aux recherches poursuivies dans son établissement.

Je n'oublie pas mon entourage au laboratoire, où règne une atmosphère confiante. Je remercie particulièrement Mme DOMINÉ-BERGÈS Chargée de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a eu la charge de m'initier à la recherche d'abord, et de me guider dans les débuts de mon travail de thèse ensuite. Les discussions et les échanges de vues avec M. d'YVOIRE, Ingénieur à la Société d'Études Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture, qui poursuivait sur les phosphates d'aluminium une étude parallèle à la mienne, ont été extrêmement profitables. L'aide amicale que m'a souvent apportée M. HUI, Ingénieur Civil des Mines, m'a été très utile.

I. — Familles de polyphosphates.

1) Caractéristiques du phosphore tétracoordiné (1) (2).

Le squelette des phosphates est constitué de tétraèdres PO_4 où les liaisons de P sont celles de l'hybride sp^3 (1) (2). La valeur des angles de liaisons O — P — O est proche de $109^\circ 28'$ correspondant au tétraèdre régulier; des écarts à cette valeur surviennent dans certaines limites suivant les corps considérés. Le taux de liaison π par atome P est considérable, d'après les chaleurs de formation et les distances interatomiques.

2) Tétraèdres PO_4 constitutifs des phosphates condensés.

a) Différents types.

Les polymères résultent du partage d'atomes O entre plusieurs tétraèdres ceux-ci étant liés deux à deux par un sommet.

Les groupes PO_4 constituant les polymères peuvent être classés suivant le nombre de tétraèdres PO_4 auxquels ils sont liés (fig. 1):

PO_4 ne partageant pas d'atome O avec d'autres PO_4 : il porte 3 charges négatives et constitue un ortho- ou monophosphate

PO_4 partageant un oxygène avec un autre PO_4 : il porte 2 charges négatives et constitue un « groupe terminal »; l'association de deux tétraèdres semblables donne naissance à un pyro- ou diphosphate, second terme de la série des phosphates linéaires

PO_4 partageant deux oxygènes avec deux autres tétraèdres: il porte une charge négative et constitue un « groupe médian »; les polyphosphates linéaires sont formés de l'enchaînement de groupes médians, situés entre deux PO_4 terminaux; l'association de groupes médians en une chaîne refermée sur elle-même fournit un phosphate cyclique ou n -métaphosphate si le cycle comporte $n\text{PO}_4$ (voir p. 10).

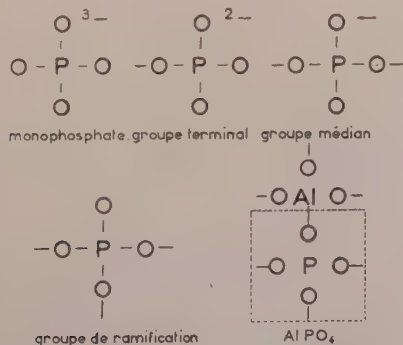


Fig. 1. — Différents groupements PO_4 .

PO_4 partageant trois oxygènes avec trois autres tétraèdres: il ne porte pas de charge négative et constitue un « point de ramification »; nous verrons plus loin à quelles structures conduisent les groupements PO_4 de ce type, cependant mentionnons de suite que dans la molécule P_4O_{10} de l'anhydride phosphorique à l'état de vapeur ou à l'état de cristaux hexagonaux, tous les groupements PO_4 sont triplement liés les uns aux autres.

Il existe des phosphates, tel AlPO_4 , dans lesquels un tétraèdre PO_4 déterminé est lié par l'intermédiaire de ses quatre atomes d'oxygène; mais de telles structures nécessitent en plus du phosphore, un atome accepteur d'une paire d'électrons, ici l'atome d'aluminium.

b) Règle d'antiramification. Stabilité des différents types (3).

VAN WAZER et ses collaborateurs ont fait en 1950 (4) la remarque suivante: « Dans un milieu quelconque où des réactions correspondant à la dégradation des phosphates condensés sont possibles, les assemblages dans lesquels trois des quatre oxygènes d'un tétraèdre PO_4 sont partagés avec d'autres tétraèdres PO_4 sont particulièrement instables et se dégradent beaucoup plus rapidement que ceux dans lesquels un ou deux oxygènes sont partagés. Un tel milieu est constitué, par exemple, par une solution aqueuse. »

Basée à l'origine sur des résultats obtenus par l'analyse cristalline et la potentiométrie, cette conclusion, appelée « règle d'antiramification » a été confirmée par des analyses chimiques, des mesures de vitesse d'hydrolyse et quelques données thermodynamiques.

L'explication que donne VAN WAZER de cette règle est liée à la répartition plus ou moins symétrique de liaison π entre les différents P — O d'un PO_4 .

En admettant que les longueurs interatomiques P — O (après les corrections nécessaires) permettent d'apprécier le taux τ de liaison π associée à une liaison σ P — O déterminée, l'étude des diagrammes X met en évidence les différences suivantes entre les types de tétraèdres PO_4 : PO_4 non lié à d'autres PO_4 : toutes les distances P — O sont égales, et correspondent à une valeur de τ voisine de 0,3 à 0,4 liaison π par liaison σ .

PO_4 terminal: la valeur de τ est un peu supérieure en ce qui concerne les trois connections aux atomes O isolés (0,5 à 0,6 liaison π par liaison σ).

PO_4 médian: τ a une valeur encore supérieure pour les deux connections aux atomes O isolés et seulement de l'ordre de 0,1 à 0,3 liaison π par liaison σ pour les connections aux oxygènes en pont.

PO_4 dans la molécule P_4O_{10} : les PO_4 de ramification supposent une très grande asymétrie de la répartition de liaison π entre les liaisons P — O; en effet la connection de P au seul O isolé comporte de 1,4 à 1,9 liaison π par liaison σ , alors que les trois connections P — O en pont ne possèdent que 0,1 à 0,2 liaison π par liaison σ .

La résonance qui stabilise les PO_4 de monophosphate est perdue progressivement des PO_4 terminaux aux PO_4 de ramification pour lesquels le phénomène est particulièrement net. L'instabilité des différents groupements dans un milieu convenable — en solution aqueuse par exemple — est en rapport avec l'asymétrie de répartition de liaison π .

c) Caractérisation des tétraèdres PO_4 .

Les tétraèdres PO_4 peuvent, dans certaines conditions, être reconnus et caractérisés au moyen des spectroscopies infrarouge et Raman (5), et de la résonance magnétique nucléaire (6) (7). Dans ce dernier cas, les signaux de résonance du phosphore contenu dans chaque sorte de tétraèdres PO_4 ont été distingués par VAN WAZER et ses collaborateurs. Bien que la théorie ne soit pas encore établie, les auteurs pensent que les séparations obtenues sont précisément dues aux différences de répartition de liaison π entre les quatre liaisons σ .

3) Familles de phosphates condensés (8).

Les phosphates condensés peuvent être classés en trois familles principales (fig. 2) :

a) les polyphosphates linéaires ou n -polyphosphates. Leur formule générale est $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ (ou M est un cation monovalent ou un radical organique). De nombreux représentants sont connus, cristallisés ou amorphes, hydratés ou non, de longueurs extrêmement variables. Les acides correspondants possèdent tous autant d'acidités fortes qu'il y a d'atomes P dans la molécule plus deux acidités faibles.

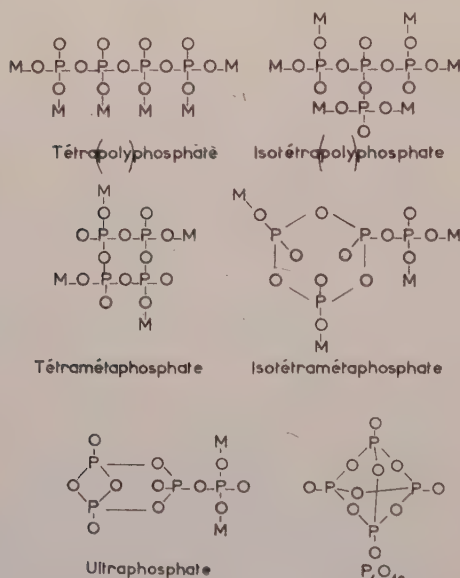


Fig. 2. — Familles de polyphosphates : les exemples sont choisis parmi les tétraphosphates.

Suivant la nomenclature adoptée par VAN WAZER, le terme en $n = 4$, par exemple, est désigné par tétrapolyposphatè, tout autre phosphatè en $n = 4$ étant alors dénommé tétramétaphosphatè (*).

(*) Nous ne traiterons que des phosphates linéaires d'une part et des phosphates cycliques auxquels nous attribuerons le préfixe « méta » d'autre part, aussi par raison de simplicité nous désignerons dans l'exemple précédent le tétrapolyposphatè par tétraphosphatè. Nous adopterons cette nomenclature pour toute la série homologique ; c'est ainsi que nous appellerons diphosphatè le terme en $n = 2$, dont le nom traditionnel est « pyrophosphatè ».

b) les phosphates cycliques ou métaphosphates. Leur formule générale est $(\text{MPO}_3)_n$. Les acides possèdent une acidité forte par atome P.

Un éventuel monométaphosphatè aurait la formule MPO_3 et ne correspondrait pas à l'existence d'un tétraèdre PO_4 . L'existence théorique d'un dimétaphosphatè reste problématique : un tel corps serait très instable, car la liaison de deux tétraèdres suivant une arête supposerait une tension considérable du cycle. Les trimétaphosphates connus depuis KNORRE (9) et WIESLER (10) et les tétramétaphosphates sur lesquels des résultats toujours valables ont été donnés par TAMMANN (11) et WARSCHAUER (12), sont toujours les principaux représentants de la famille des métaphosphates. Cependant des métaphosphates contenant jusqu'à 6 et 8 atomes de phosphore par cycle ont été identifiés récemment par VAN WAZER et ses collaborateurs (13) au moyen de la chromatographie sur papier.

c) Les phosphates avec ramifications.

Ces phosphates appartiennent théoriquement à quatre catégories (14) mais très peu ont été isolés jusqu'à présent.

— Isopolyposphates : isomères des phosphates linéaires par dédoublement de chaîne ; le premier terme serait en $n = 4$ (fig. 2).

— Isométaphosphates : isomères des métaphosphates ; ils sont constitués d'un cycle avec chaînes latérales ; le premier terme est en $n = 4$; des esters de cette catégorie sont connus (fig. 2).

— Ultraphosphates : le rapport $\frac{\text{M}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ correspondant est inférieur à 1 ; ils comportent plusieurs cycles ; le premier terme serait en $n = 4$ (fig. 2).

— P_4O_{10} dans lequel tous les PO_4 sont ramifiés.

La chromatographie bidimensionnelle sur papier due à ÉBEL (15) permet la reconnaissance non équivoque des familles de phosphates linéaires et cycliques.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its compounds*, volume I, Chemistry ; Interscience publishers, Inc., New York ; Interscience publishers Ltd., London, 1958.
- (2) J. R. VAN WAZER et E. J. GRIFFITH, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 6140.
- (3) J. R. VAN WAZER, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 5709.
- (4) J. R. VAN WAZER et K. A. HOLST, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 639.
- (5) W. BUES et H. W. GEHRKE, *Z. anorg. all. Chem.*, 1956, **288**, 291 et 307.
- (6) J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS et J. N. SHOOLERY, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 4945 ; — J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY et R. C. JONES, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 5715.
- (7) C. F. CALLIS, J. R. VAN WAZER, J. N. SHOOLERY et W. A. ANDERSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 2719.
- (8) E. THILO, *Z. angew. Chem.*, 1951, **63**, 508.
- (9) G. V. KNORRE, *Z. anorg. all. Chem.*, 1900, **24**, 369.
- (10) A. WIESLER, *Z. anorg. all. Chem.*, 1901, **28**, 177.
- (11) G. TAMMANN, *Z. physik. Chem.*, 1890, **6**, 122.
- (12) F. WARSCHAUER, *Z. anorg. all. Chem.*, 1903, **36**, 137.
- (13) J. R. VAN WAZER et E. KARL-KROUPA, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 1772.
- (14) E. THILO et A. SONNTAG, *Z. anorg. all. Chem.*, 1957, **291**, 186.
- (15) J.-P. EBEL, *Thèse*, Strasbourg, 1951 ; *Bull. Soc. chim.*, 1953, **20**, 991.
- (16) A. BOULLÉ, *Thèse*, Paris, 1941 ; *Ann. Chim.*, 11^e série, 1942, **17**, 213.
- (17) A. BOULLÉ et R. JARY, *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **237**, 258.
- (18) R. JARY, *Ann. Chim.*, 13^e série, 1957, **2**, 58.

II. — Objet et plan de ce travail.

Les bases d'une étude systématique des phosphates condensés sont assez clairement établies. Pourtant, alors que les propriétés des phosphates sont largement influencées par la nature du (ou des) cations associés, les connaissances sur chacun d'eux pris individuellement sont encore très incomplètes, non seulement pour les composés de familles connues depuis peu de temps, comme les phosphates ramifiés, mais aussi pour les composés de familles dont les représentants sont connus depuis longtemps; c'est le cas pour les phosphates linéaires.

Nos recherches sont relatives aux phosphates de sodium, potassium et calcium.

Les réactions intervenant au cours de la déshydratation des monophosphates monométalliques, connues pour NaH_2PO_4 (16), demeuraient confuses pour KH_2PO_4 et parfois même contradictoires pour $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. L'influence des conditions opératoires sur les évolutions suivies par le monophosphate de potassium et celui de calcium est considérable. Suivant les cas, l'évolution conduit à une seule phase — terme ultime de la décomposition pour le sel de potassium, terme intermédiaire pour le sel de calcium —, où à des mélanges, au sein desquels des espèces cristallines nouvelles se forment puis disparaissent. En général, l'analyse même qualitative des produits est difficile. Nous avons identifié les phases intermédiaires, soit par comparaison avec des phosphates préparés indépendamment, soit après extraction des échantillons qui les contiennent; après leur isolement à l'état pur, leur évolution a été étudiée et comparée à celle des mélanges où elles prennent naissance. Pour le monophosphate monocalcique, la nature des espèces formées dépend étroitement de la composition exacte de ce sel; deux diphosphates, un triphosphate et plusieurs

polyphosphates ont été retrouvés ou isolés pour la première fois.

Lorsque l'identification de chaque constituant précédent nous amène à préparer des phosphates condensés nouveaux, les résultats obtenus conduisent, le plus souvent, à une extension des recherches, plutôt qu'ils résolvent la question d'identification posée. Ainsi la connaissance du triphosphate tripotassique, qui ne fait pas progresser directement les recherches sur la déshydratation de KH_2PO_4 , a par elle-même un intérêt, ainsi que celle d'hydrates de triphosphate pentapotassique.

Les sels de sodium ont été étudiés dans un but différent de celui poursuivi, dans le cas des sels de potassium et de calcium :

— Tout d'abord nous avons repris l'étude, entreprise antérieurement par JARY (17, 18), des polyphosphates amorphes, produits de neutralisation d'acides provenant du chauffage de l'acide H_3PO_4 .

— Ensuite nous avons cherché à obtenir un triphosphate acide, analogue au sel de potassium isolé auparavant; les observations faites au cours de son évolution thermique nous ont amené à étudier, en particulier au point de vue structure moléculaire, une nouvelle variété de diphosphate disodique.

Notre exposé comportera les cinq parties suivantes :

- Détails expérimentaux.
- Étude des phosphates condensés de sodium.
- Étude des phosphates condensés de calcium.
- Étude des phosphates condensés de potassium.
- Résumé et conclusions.

III. — Détails expérimentaux.

I. — Produits utilisés. Méthodes d'analyse.

Les produits fournis par la maison Prolabo — RP lorsqu'ils existent ou à défaut purs — ont été utilisés.

Nous avons analysé les corps employés ou préparés par les méthodes classiques de dosage que nous indiquons succinctement :

P_2O_5 . Précipitation du phosphomolybdate d'ammonium et calcination à l'état d'anhydride phosphomolybdique $24 MoO_3 \cdot P_2O_5$ ($P_2O_5 = 3,946 \%$).

Il est nécessaire que le P_2O_5 soit intégralement sous forme de monophosphate, aussi les phosphates condensés sont préalablement hydrolysés en présence de HNO_3 et de NH_4NO_3 par concentrations répétées des solutions au bain de sable, sans arriver à sec. Après précipitation on vérifie sur les filtrats que l'hydrolyse a été totale.

CaO. Précipitation à l'état d'oxalate de calcium et dosage en retour de l'oxalate par manganimétrie.

Les opérations sont conduites sur des échantillons de phosphates hydrolysés à l'état de monophosphate de façon à détruire les complexes éventuels du calcium où celui-ci se trouverait masqué.

Ag_2O . Précipitation du chlorure d'argent séché ensuite à poids constant à 130° .

K_2O . Précipitation et gravimétrie du tétraphénylborure de potassium (1, 2, 3). Il est indispensable que le produit ne comporte pas d'ammoniac.

Les prises d'essais contiennent n mg de K : $6 < n < 12$.

La précipitation est effectuée avec $\left(\frac{n}{2} + 5\right) cm^3$ d'une solution fraîche de $NaB(C_6H_5)_4$ à 2% , le pH étant compris entre 2 et 7 (le réactif est rapidement décomposé à pH inférieur à 2), et le volume final étant compris entre 50 et $100 cm^3$.

Le réactif est ajouté lentement à la température ambiante tandis que l'on agite fortement. La filtration a lieu presque immédiatement sur verre fritté n° 4; elle est suivie de lavages par filtration avec une solution saturée de $KB(C_6H_5)_4$ à la température ambiante. Le précipité est séché à $105-110^\circ$.

La solution de réactif, stabilisée par agitation avec de l'alumine hydratée et de la pulpe de papier filtre, ne peut être conservée que deux ou trois jours au réfrigérateur et lorsqu'elle est légèrement alcaline. Les eaux de lavage sont renouvelées à chaque usage.

Na_2O . Il est déterminé par différence.

II. — Rayons X.

Les diagrammes ont été réalisés en utilisant le rayonnement monochromatique $K\alpha$ du cuivre avec une chambre Seeman Bohlin de 240 mm de circonférence. Les distances réticulaires sont données sous forme de listes où les intensités relatives des raies de diffraction sont exprimées par : ttf très très faible, tf très faible, f faible, Mf moyenne à faible, M moyenne, MF moyenne à forte, F forte, TF très forte.

III. — Chromatographie.

Nous utilisons la technique de chromatographie qualitative sur papier due à EBEL (4).

Le papier Whatman n° 4 employé est lavé suivant les conseils de l'auteur, d'une part avec une solution aqueuse 20 % de HCl pour éliminer les traces de métaux alcalino-terreux, d'autre part avec une solution dans l'alcool dilué de 8-hydroxyquinoléine pour éliminer les traces de métaux lourds.

La migration ascendante dure de 13 à 15 h; le front du solvant a parcouru alors une trentaine de cm.

Les solvants utilisés, à réaction soit acide soit alcaline cont ceux préconisés par EBEL. Leur composition est la suivante :

Isopropanol	75	cm ³
Eau	25	—
Acide trichloracétique.....	5 g	
Ammoniaque 22° Be	0,3	cm ³
Isopropanol	40	—
Isobutanol	20	—
Eau	39	—
Ammoniaque 22° Be	1	—

Après migration et séchage, une solution contenant du molybdate d'ammonium, $HClO_4$ et HCl est pulvérisée sur les chromatogrammes. Le maintien de ces derniers à 80° pendant $1/4$ d'h provoque l'hydrolyse des phosphates condensés et la formation de phosphomolybdate au niveau des taches; celles-ci apparaissent nettement, colorées en bleu de molybdène, après exposition dans une atmosphère d' H_2S (fig. 1).

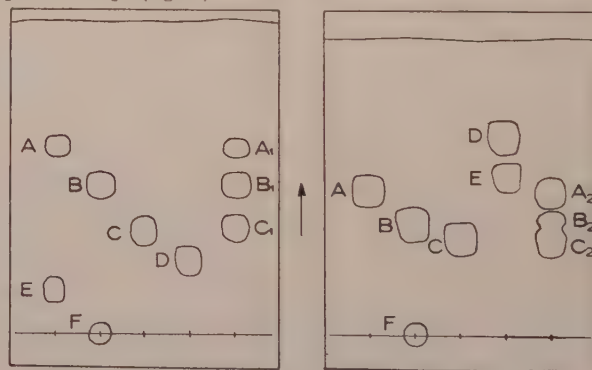


Fig. 1. — Chromatogrammes unidimensionnels :

A : monophosphate; B : diphosphate; C : triphosphate; D : triméthaphosphate; E : tétraméthaphosphate; F : phosphate haut polymère.

Les phosphates soumis à l'analyse sont déposés sur le papier sous forme de solutions contenant environ 5 γ de P par goutte de $0,02 cm^3$ environ. La sensibilité est excellente, car on peut encore déceler 2,5 % de cette quantité optimum sur le chromatogramme (lorsque l'hydrolyse des phosphates condensés a été convenable).

L'application de conditions spéciales est nécessaire dans le cas des phosphates de calcium pour deux raisons :

— Les sels étudiés sont fréquemment très peu solubles dans l'eau.

— Le calcium doit être éliminé avant le dépôt des gouttes, car il gêne la migration.

Les échantillons sont dissous en milieu chlorhydrique suffisamment concentré (jusqu'à 5,6 N parfois), et refroidi au réfrigérateur ainsi que tous les réactifs utilisés; un broyage au mortier facilite l'opération, qui doit être aussi rapide que possible. Dès que le corps est dissous on ajoute une solution d'oxalate de sodium 2 % en léger excès par rapport au calcium présent; le pH est trop bas pour qu'une précipitation se produise, mais celle-ci intervient pendant que l'on neutralise l'acide chlorhydrique par la soude, rapidement, mais en refroidissant énergiquement. La précipitation n'est pas complète instantanément; la solution est soumise à la chromatographie après séjour de quelques heures au réfrigérateur et filtration.

Les résultats sont excellents, en particulier pour les di- et triphosphates de calcium, solubles dans HCl 0,1 N et N respectivement, et pour lesquels aucune trace d'hydrolyse — due à l'attaque — n'apparaît après l'ensemble des opérations.

Soit, par un anion donné, le rapport :

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par l'anion}}{\text{distance parcourue par le solvant}} ; \text{ les valeurs de } R_f$$

obtenues sont les suivantes avec les deux types de solvants :

	Solvant acide	Solvant alcalin
Monophosphate	0,70	0,40
Diphosphate	0,51	0,32
Triphosphate	0,34	0,31
Trimétaphosphate	0,20	0,58
Tétramétaphosphate	0,12	0,45

Soit P_k le rapport

$$\frac{\text{distance parcourue par l'anion}}{\text{distance parcourue par le monophosphate}},$$

la loi de migration pour un polyphosphate linéaire de degré de condensation n est : $\log P_k = -an + b$ (5), où a et b sont des constantes, caractéristiques de la composition du solvant, et susceptibles de variations avec la température. Pratiquement, on a intérêt à étalonner chaque chromatogramme avec des phosphates connus.

IV. — Potentiométrie.

La méthode, due à SAMUELSON (6) d'une part, PARIS et ROBERT (7) d'autre part, a été généralisée depuis (8, 9). Elle permet le dosage des acidités des acides phosphoriques à l'aide de la courbe de variation du pH, lorsque l'on ajoute, à la solution acide, de la soude en solution aqueuse.

Elle est dans certains cas utilisée à l'étude des phosphates ramifiés (10, 11), mais nous n'envisagerons ici que son application à la connaissance des phosphates ne contenant pas de tétraèdres PO_4 de ramification, c'est-à-dire aux mono-, poly- et métaphosphates. Tous les acides correspondants possèdent une acidité forte par atome de phosphore, acidité dont la neutralisation correspond à un point situé avant la première inflexion de la courbe, donc vers pH 4,5.

Les groupements PO_4 médians, constitutifs des acides métaphosphoriques, ne possèdent pas d'autres fonction acide; la neutralisation de ces acides est alors terminée.

Les groupements PO_4 terminaux possèdent chacun, en plus de l'acidité forte dosée à pH inférieur à 4,5, une acidité neutralisée entre les inflexions de pH, vers 4,5 d'une part et 9 d'autre part.

Les tétraèdres PO_4 de monophosphate possèdent une acidité neutralisée à pH 4,5, une acidité neutralisée à pH 9

et une acidité faible, mais qui peut être transformée en acidité plus forte et dosée comme telle vers pH 6; en effet, par addition de nitrate d'argent en léger excès à la solution de phosphates (12), déjà neutralisée à pH 9, tous les phosphates précipitent sous forme de phosphates d'argent, et la quantité équivalente d'acide nitrique, libérée, peut être dosée.

On neutralise donc, suivant la valeur du pH :

— Avant 4,5 environ : les métaphosphates, une acidité par P des phosphates linéaires, une acidité par mole de monophosphate.

— Entre 4,5 et 9 : deux acidités par chaîne de polyphosphate linéaire (2 PO_4 terminaux), une acidité par mole de monophosphate.

— Sur le même échantillon, après addition de nitrate d'argent : une acidité par mole de monophosphate.

La précision, qui n'est pas excellente, est néanmoins du même ordre que celle obtenue par Van WAZER et ses collaborateurs (8, 9).

Les expériences doivent être conduites à température peu supérieure à 0° de façon à éviter l'hydrolyse des phosphates à doser. Nous utilisons un pH mètre Radiometer 22 avec électrode de verre, électrode de référence au calomel et KCl saturé, et muni d'un compensateur de température. La solution de soude a une concentration 0,1 N.

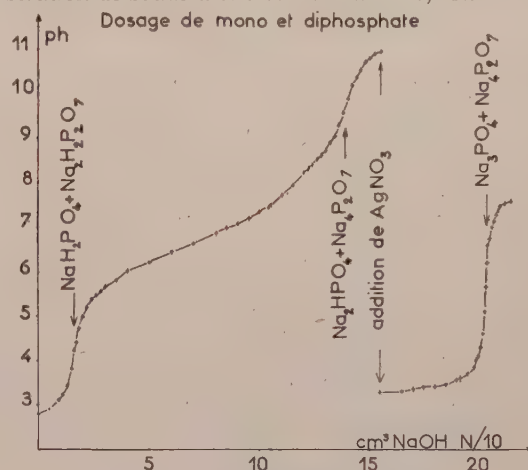


Fig. 2. — Courbe potentiométrique.

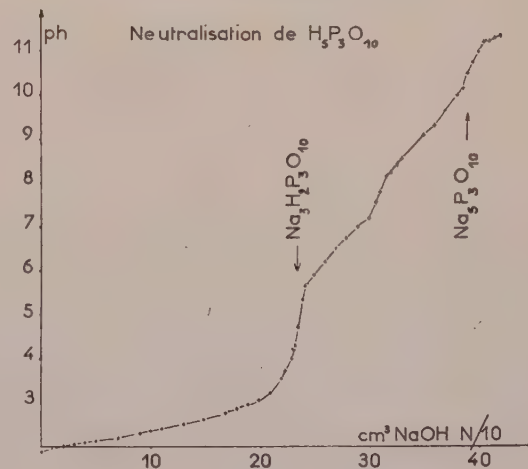


Fig. 3. — Courbe potentiométrique.

Les figures 2 et 3 représentent respectivement, la neutralisation de solutions de $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ (ou de sels de potassium correspondants) et celle d'acide triphosphorique.

Par cette méthode, on peut, dans les meilleures conditions, définir complètement la composition d'un mélange de trois acides de nature connue, contenant les trois sortes de groupements PO_4 énumérés ci-dessus. Pratiquement, les résultats qui font l'objet de cet exposé nécessitent trois types de dosages.

a) Détermination de mono- et diphosphates en présence :

Les produits à analyser sont des sels de sodium et de potassium. La valeur initiale du pH dépend de celle du rapport global $\frac{\text{M}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ de l'échantillon soluble.

— Si $\frac{\text{M}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ est égal à 1, le pH initial est celui du premier point d'inflexion de la courbe, vers pH 4,5. Le dosage ne présente aucune difficulté.

— Si $\frac{\text{M}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ est supérieur à 1, le pH initial est compris entre 4,5 et 9. La quantité de soude nécessaire à la neutralisation des acidités moyennes peut cependant être connue. En effet, l'addition d'un acide fort en quantités convenables abaisse le pH en deçà du premier point d'inflexion de la courbe, libérant les acidités moyennes. L'excès d'acide fort ajouté par rapport à la composition au point d'inflexion est neutralisé avant ce point d'inflexion au moment de l'addition de soude, et ne gêne donc pas. Nous exprimons le résultat sous la forme du rapport

$$\frac{\text{nombre de moles de monophosphate}}{\text{nombre de moles de diphosphate}}$$

déterminé à moins de 2 % près.

b) Détermination du degré moyen de condensation $\bar{n}$ d'un mélange d'acides polyphosphoriques ou de polyphosphates $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$.

Elle est aisée, étant donnée la constitution des phosphates linéaires. En l'absence de mono- et de métaphosphates $\bar{n} = \frac{2 \times \text{nombre total de P}}{\text{nombre de P terminaux}}$. En présence de mono et de métaphosphates, il faut évidemment corriger le numérateur du nombre d'atomes P sous ces deux formes, et le dénominateur des acidités de monophosphate titrées en même temps que les PO_4 terminaux.

c) Détermination du pourcentage minimum de P_2O_5 sous forme d'acide diphosphorique dans certains mélanges d'acides mono-, di-, et polyphosphoriques. Il a été évalué en assimilant tous les acides plus condensés que l'acide diphosphorique à de l'acide triphosphorique. En effet, soit un mélange C de P_2O_5 total; nous désignons exceptionnellement par « polyphosphoriques » les acides de degré moyen de condensation $\bar{n}$ pour lesquels $n > 2$. Si le mélange contient x moles H_3PO_4 , y moles $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et z moles $\text{H}_{\bar{n}+2}\text{P}_{\bar{n}}\text{O}_{3\bar{n}+1}$, $\frac{x}{2} + y + \frac{\bar{n}z}{2} = C$ et la quantité de P_2O_5 sous forme diphosphorique est $y = C - \frac{x + \bar{n}z}{2}$.

Nous dosons les équivalents acides suivants :

- Avant pH 4,5 : $x + 2y + \bar{n}z$ soit $an > 2$.
- Entre 4,5 et 9 : $x + 2y + 2z$ soit $ba > b$.
- Après addition de AgNO_3 : x soit c .

D'où : $y = \left(C - \frac{c}{2} \right) - \frac{a - b}{2} \frac{\bar{n}}{\bar{n} - 2}$, y est d'autant plus grand que $\bar{n}$ est plus grand; n étant entier supérieur à 2, la valeur minimum de y est trouvée pour $\bar{n} = n = 3$.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. J. CLULEY, *The Analyst.*, 1955, **80**, 354.
- (2) K. SPOREK et A. F. WILLIAMS, *The Analyst.*, 1955, **80**, 347.
- (3) M. MURAI, *Chim. anal.*, 1957, **39**, 184.
- (4) J. P. EBEL, *Thèse Strasbourg*, 1951; *Bull. Soc. chim.*, 1953, **20**, 991.
- (5) H. GRUNZE et E. THILO, *Sitzber. deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. u. allg. Naturwiss.*, 1953, **5**, 1.
- (6) O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr.*, 1944, **56**, 343.
- (7) R. PÂRIS et J. ROBERT, *C. R. Acad. Sci.*, 1946, **223**, 1135.
- (8) J. R. VAN WAZER, E. J. GRIFFITH et J. F. McCULLOUGH, *Anal. Chem.*, 1954, **26**, 1755.
- (9) E. J. GRIFFITH, *Anal. Chem.*, 1956, **28**, 525.
- (10) E. THILO et R. SAUER, *J. für praktische Chem.*, 1957, **4**, **4**, 324.
- (11) E. THILO et A. SONNTAG, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1957, **291**, 186.
- (12) A. B. GERBER et F. T. MILES, *Ind. Engng Chem., Anal. Ed.*, 1941, **13**, 406.

IV. — Étude des polyphosphates de sodium,

I. — Déshydratation de H_3PO_4 . Neutralisation par la soude des mélanges obtenus. Étude des sels formés.

1) Déshydratation de H_3PO_4 .

La déshydratation de l'acide orthophosphorique a donné lieu à de nombreuses études. Elle conduit en première approximation à des mélanges d'acides polyphosphoriques linéaires, de consistance liquide, sirupeuse ou vitreuse à la température ambiante, suivant la valeur du degré moyen de condensation.

DURGIN, LUM et MALOWAN (1) donnent une liste d'acides phosphoriques forts déjà mentionnés auparavant; certains de ces acides sont maintenant identifiés — $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ par exemple —, par contre l'existence de quelques autres paraît improbable. BELL (2) a montré que la composition des mélanges obtenus par chauffage correspond généralement à un état d'équilibre, défini par la teneur en anhydride phosphorique, et indépendant de la manière dont la déshydratation a été menée. Ces résultats ont été repris par plusieurs auteurs; HUHTI et GARTAGANIS (3), THILO et SAUER (4) ont analysé quantitativement les acides composants jusqu'au terme en $n = 9$ à l'aide de la chromatographie sur papier; plus récemment JAMESON (5) a pu donner la composition des mélanges jusqu'au terme en $n = 14$ en associant les techniques chromatographiques sur papier et d'échange d'ions sur colonnes. VAN WAZER (6) (7) a d'autre part établi une théorie générale de la réorganisation, suivant les lois du hasard, des unités structurales dans les phosphates liquides ou vitreux. Cette théorie est en excellent accord avec les tableaux d'analyse.

Ainsi, en milieu fondu ou vitreux, aucun acide polyphosphorique de degré de condensation défini ne peut être obtenu sans être accompagné de termes homologues; cela est vrai en particulier pour l'acide diphosphorique $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Lorsque le mélange a la composition globale $2 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, il contient seulement 46 à 47 % du phosphore sous la forme de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Cependant la phase sirupeuse à la température ambiante cristallise en quelques jours et s'enrichit en acide diphosphorique (4) jusqu'à contenir plus de 75 % du phosphore dans cet état, lorsqu'elle est maintenue à l'abri de l'humidité.

Nous avons repris le mode opératoire de BOULLÉ et JARY (8, 9) pour la déshydratation de H_3PO_4 . L'acide est chauffé sous vide en nacelles ou en creusets d'or. Un mélange correspondant à une valeur fixée du degré moyen de condensation $\bar{n}$ peut ainsi être préparé à une température inférieure à celle qui serait nécessaire dans l'air. Nous n'avons pas fait de mesures systématiques, mais THILO et SAUER (4) ont comparé leurs résultats à ceux de BOULLÉ et JARY (8, 9); ils notent que, toutes autres conditions

étant égales, $\bar{n}$ est environ deux fois plus grand si un échantillon est préparé dans le vide plutôt que dans l'air

Le produit de départ est l'acide orthophosphorique anhydre à 105° (P_2O_5 % = 72,5). En fait il contient déjà un peu de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, et encore de l'eau libre (2, 4).

Le vide correspond généralement à 10⁻³ mm de mercure. Le chauffage est très lent, l'eau éliminée étant arrêtée à la sortie du four par de l'anhydride phosphorique. La teneur en P_2O_5 d'un acide maintenu deux jours à 300° atteint celle de l'acide métaphosphorique » soit 88,7 %; mais, après dissolution, la longueur moyenne mesurée par potentiométrie, n'est que de 15 P environ.

Nous nous sommes particulièrement attachés au cas des acides en $\bar{n} = 2$, étant donné l'intérêt du produit de neutralisation par la soude dont il sera question plus loin.

Le vide étant de 6.10⁻⁵ mm de mercure, il est possible de préparer à 90° un acide à 79,9 % de P_2O_5 (P_2O_5 pour $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ = 79,8 %), mais là encore les termes homologues de l'acide diphosphorique sont présents. Nous avons estimé le pourcentage minimum du phosphore sous forme $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ dans les mélanges au moyen de la méthode potentiométrique, en assimilant tous les acides plus condensés que $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ à l'acide triphosphorique $\text{H}_6\text{P}_3\text{O}_{10}$ (voir p. 14). Il est de l'ordre de 50 %.

Lorsque la mise en solution n'est pas faite immédiatement après la préparation, et que le produit est conservé à la température ambiante en attendant d'être utilisé, le pourcentage de phosphore trouvé en $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ est parfois très supérieur; il est de 65 % pour un acide stocké seulement 18 h. Malgré l'aspect liquide de l'échantillon, nous supposons que cette teneur élevée est due à un début de cristallisation, qui, nous l'avons signalé, entraîne une augmentation du pourcentage de P_2O_5 sous forme de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

2) Neutralisation par la soude des mélanges acides.

Toutes les opérations sont effectuées dans un thermostat à 0°. Les acides polyphosphoriques obtenus sont mis en solution aqueuse (solutions environ N), et les acidités fortes sont neutralisées en présence de bleu de bromophénol, par une solution froide de soude 4,5 N de façon à ce que, sauf localement, la température de la solution ne dépasse pas 2 à 3°. Par addition lente d'éthanol il se sépare un mélange de polyphosphates de sodium sous forme d'une couche huileuse. Après décantation, celle-ci s'épaissit, blanchit et durcit par agitation en présence d'éthanol. Après broyage, les polyphosphates sont finalement séchés à froid dans le vide jusqu'à poids constant.

a) $\bar{n} = 2$.

Le produit provenant d'acides riches en acide diphosphorique est cristallisé (fig. 2 et 3). Il a déjà été signalé par JARY (9), qui a mesuré son degré de condensation par cryoscopie dans l'eutectique de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. La masse moléculaire trouvée pourrait être celle d'un diphosphate ou d'un dimétaphosphate. Il s'agit, en fait, d'une nouvelle

variété de diphosphate disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ — appelée β , (voir p. 17), pour la différencier de la variété α (fig. 1 et 3) obtenue habituellement par déshydratation de NaH_2PO_4 —. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$, tel qu'il se présente ici, est souillé de mono- et de triphosphate.

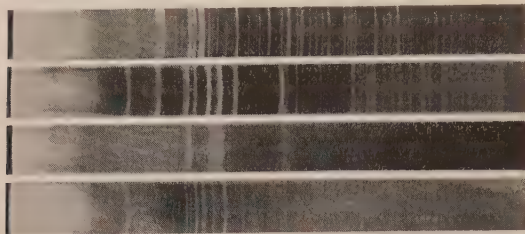


Fig. 1. — Spectres X (montage Seeman-Bohlin; circonférence de la chambre: 240 mm; λ : $\text{K}\alpha$ de Cu) 1: NaH_2PO_4 ; 2: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$; 4: $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$. 1,4 H_2O .

La quantité d'impuretés diminue, et la cristallisation est améliorée par dissolution dans l'eau et reprécipitation par l'éthanol au voisinage de 0° . Cette espèce, dont la formation est mentionnée plusieurs autres fois, fait l'objet d'une étude particulière (paragraphes II et III).

b) $\bar{n} > 2$.

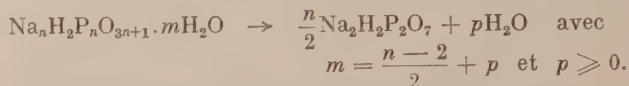
Les polyphosphates obtenus à partir d'acides de degré moyen de condensation supérieur à 2 sont tous amorphes et hydratés. La quantité d'eau retenue est variable; elle diminue lorsque $\bar{n}$ croît; elle est de 14 % pour $\bar{n} = 4$, et se stabilise autour de 8 % pour les produits de plus longues chaînes.

3) Etude des sels formés.

Tous les polyphosphates de la série évoluent dans le vide à 150° . Le diphosphate disodique β prend naissance. La réaction est pratiquement totale au bout d'un temps d'autant plus grand que le sel initial est plus condensé; il faut 7 h pour le terme en $\bar{n} = 15$, valeur la plus élevée lorsque l'on utilise pour les préparations l'acide H_3PO_4 . JARY (9) avait déjà constaté dans ce cas l'apparition sur le diagramme X des raies que, maintenant, nous savons être celles de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$. L'analyse montre que la teneur en eau des polyphosphates en cours de transformation demeure pratiquement suffisante pour que le retour au diphosphate puisse se produire ($\text{H}_2\text{O} \%$ dans $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 8,4$).

Les échantillons contenant au départ environ 8 % d'eau ne subissent pas de perte; au contraire, pour ceux qui sont plus hydratés ($\bar{n}$ petit), le pourcentage d'eau est ramené vers 8 %, cependant que le diphosphate s'élabore.

La réaction peut être résumée par la formule suivante :



Il semble, d'après les chromatogrammes des produits en cours d'évolution, qu'aucun polyphosphate de longueur déterminée ne joue un rôle intermédiaire particulier, dans la scission des chaînes ainsi mise en évidence.

En conséquence de l'apparition de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$, comme étape définie de la transformation dans le vide des mélanges initiaux, la déshydratation ultérieure, à plus haute température, de ces derniers se ramène à celle du diphosphate, qui sera décrite ultérieurement.

Dans l'air, les phénomènes sont plus compliqués : l'eau libérée au cours de thermogravimétries des échantillons les plus hydratés, par exemple, n'est pas immédiatement éliminée. Elle donne naissance à des réactions d'hydrolyses, suivies de recondensations. Les diagrammes de poudre indiquent alors la présence — aux basses températures — de NaH_2PO_4 (fig. 1), et du diphosphate qui en dérive, c'est-à-dire de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$.

II. — Caractères de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$. Comparaison avec $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$ (10). Passage de la variété β à la variété α (11).

La structure des diphosphates isomorphes de silicium, titane, zirconium, étain, hafnium et uranium a été établie par LEVI et PEYRONEL (12, 13). L'anion correspondant est représenté figure 2, les dimensions étant relatives à ZrP_2O_7 . La structure de $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ a été confirmée au moyen de la résonance magnétique nucléaire, (14, 15) et des spectroscopies Raman et infrarouge (16, 17); elle s'accorde d'autre part avec les propriétés physico-chimiques des diphosphates.

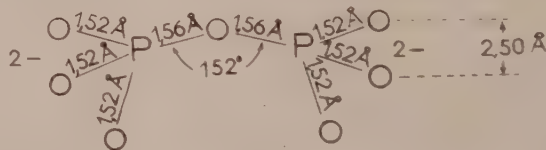


Fig. 2. — Structure de l'anion diphosphorique.

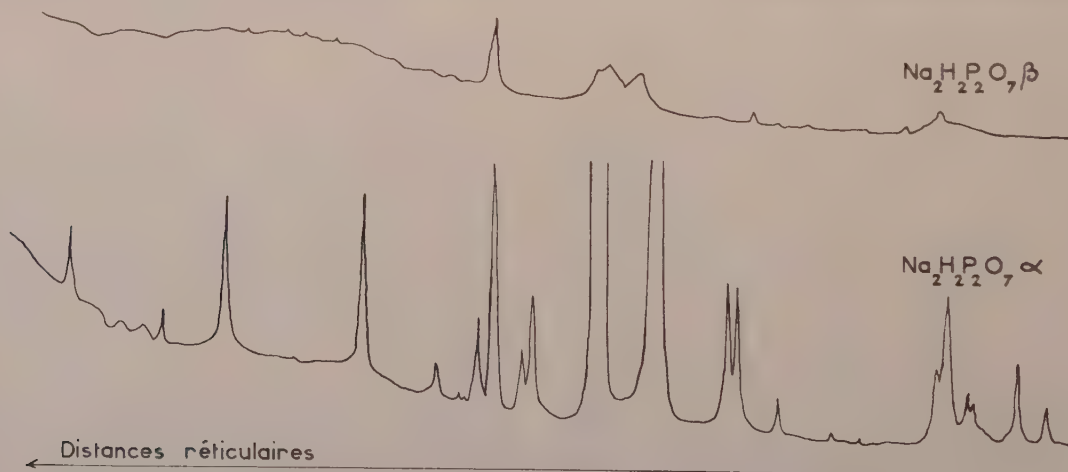


Fig. 3. — Enregistrement microphotométrique partiel des spectres X de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$ et de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$.

1) *Caractères des deux variétés de diphosphate disodique. Comparaison entre $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$ et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$.*

a) L'analyse d'un échantillon de diphosphate β obtenu dans le vide à 150° à partir de polyphosphates, dissous dans l'eau, puis extrait de sa solution par l'éthanol, fournit les résultats suivants :

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \% = 8,80 \\ \text{P}_2\text{O}_5 \% = 63,60 \\ \text{Na}_2\text{O} \% = 27,60 \end{array} \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 1,09 \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 0,99$$

La valeur du rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ est souvent plus proche de 1,00, même lorsque le produit est formé à partir de sa solution.

b) La nature diphosphorique de l'anion a été reconnue par chromatographie sur papier (*). Nous avons vu que certains modes de préparation de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$ ne conduisent pas à des produits très purs : dans ce cas, les prises d'essais contiennent, à côté du diphosphate, de petites quantités de mono- et de triphosphate, et parfois même des termes supérieurs de la série homologue. Mais ce résultat n'est pas général : nous constatons fréquemment que le degré de condensation diphosphorique est le seul mis en évidence sur le chromatogramme, en particulier lorsque le composé est élaboré à partir du triphosphate trisodique dans des circonstances que nous décrirons plus loin.

c) Le diagramme X de poudre du nouveau sel ne présente que quelques raies floues, contrairement à celui de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$ (fig. 2 et 3). Cependant, l'examen au microscope polarisant ne montre pas la présence d'une phase amorphe. La plupart, mais non pas toutes les distances réticulaires caractéristiques de l'espèce β sont aussi caractéristiques de l'espèce α (tableau p. 21). Mais nous verrons que l'ensemble des propriétés de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$ et, spécialement celles qui sont relatives à sa transformation en $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$, ne permettent pas de le confondre avec $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$.

d) Les solutions aqueuses des diphosphates disodiques α et β se comportent de la même façon au cours de la neutralisation des deux dernières acidités de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, par la soude par exemple. Dans les deux cas, la troisième acidité est mise en évidence par une légère inflexion de la courbe de variation du pH en fonction de la quantité de soude, vers pH 7 ; la quatrième acidité est saturée vers pH 9 à 10 ; [$k_3 = 2,7 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = (2,4 \pm 0,2)10^{-10}$ à 25° d'après DAVIES et MONK (18)]. Le même diphosphate tétrasodique peut être extrait des solutions neutralisées, par addition d'éthanol. S'il en était besoin, ce résultat fournirait une preuve supplémentaire de la nature diphosphorique de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$.

e) Les phénomènes de condensation des variétés α et β , intervenant au cours de la déshydratation thermique, sont tout à fait comparables. Dans des conditions semblables, la température de début de décomposition de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$ est inférieure à celle de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$. Ces températures sont respectivement 255° et 280° dans l'air, la loi de chauffe étant de $100^\circ/\text{h}$, et de 190° et 220° dans le vide par chauffage à température constante. Les polyphosphates en longues chaînes, cristallisés et insolubles dans l'eau, connus sous le nom de « sel de Maddrell » (variétés B et D) (19), se forment principalement dans l'air ; des quantités notables de trimetaphosphate de sodium $\text{Na}_3(\text{P}_3\text{O}_9)$ apparaissent dans le vide (19).

2) *Transformation $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta \rightarrow \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$.*

Nous avons donc mis en évidence deux variétés allotropiques, α et β , de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$; il était normal de chercher à provoquer le passage de l'une des variétés en l'autre.

Les conditions opératoires à essayer sont évidemment limitées par la nécessité de ne pas décomposer $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

a) Nous avons pu réaliser la transformation



en quelques heures, à 220° , sous pression d'azote à l'autoclave. Une pression de $1,7 \text{ kg/cm}^2$ suffit, alors que 15 kg/cm^2 à 185° ne permettent pas la réaction. L'échantillon ne contient pas de monophosphate, avant, ni après l'expérience, aussi il semble peu probable que NaH_2PO_4 , soit, à l'échelle moléculaire, un terme intermédiaire de l'évolution.

b) Nous n'avons pas pu réaliser la transformation par d'autres procédés :

— Le chauffage prolongé, à des températures inférieures à celle de décomposition, dans l'air sec ou en présence d'humidité, laisse chaque forme inaltérée (sauf si elle est hydrolysée, comme ce peut être le cas en présence de vapeur d'eau).

— L'extraction de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ d'une solution aqueuse des deux produits, au moyen d'éthanol, fournit un mélange des deux espèces.

— La déshydratation de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, obtenu à partir des solutions de l'un ou l'autre $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, redonne la variété initiale, bien que l'hydrate soit caractérisé par un seul et même diagramme de poudre d'ailleurs connu. Il est probable que l'hydrate contient des germes cristallins du sel anhydre qui lui a donné naissance. La réaction $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6 \text{H}_2\text{O}$ est facile : elle a lieu dans le vide à la température ambiante.

III. — *Étude de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$ et de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$ par spectroscopie infrarouge (11).*

Depuis quelques années, la structure moléculaire d'un certain nombre de phosphates a été étudiée à l'aide des spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman (16, 17, 20 à 29). Les résultats exposés précédemment, relatifs aux deux variétés de diphosphate disodique, appelaient un complément et une interprétation, dont la spectroscopie d'absorption infrarouge pouvait fournir le moyen.

Lorsque l'on cherche à imaginer la configuration spatiale des ions $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, on est amené à dessiner un certain nombre de modèles, dont l'existence n'est pas pour cela réelle, mais, après dépouillement des spectres infrarouges, ces modèles peuvent être, soit reconnus exacts — ou du moins possibles —, soit rejetés.

Des cas d'isoméries peuvent être envisagés, parmi lesquels les suivants sont compatibles avec les spectres obtenus :

Un premier type correspond à la fixation, dans l'une des formes $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, des deux groupements oxhydriles sur le même atome de phosphore, tandis que dans l'autre forme, un oxhydrile est lié à chaque atome de phosphore.

Indépendamment du type précédent, des cas d'isoméries de rotation apparaissent comme vraisemblables. Ils seront décrits après l'énoncé des résultats expérimentaux (fig. 7 et 8) (voir p. 19).

Dans une étude importante, BUES et GEHRKE (16) interprètent les spectres infrarouges et Raman du diphosphate tétrasodique $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, en admettant pour ce corps la symétrie C_{2v} ; l'ion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ représenté figure 4 possède alors deux plans de symétrie, l'un contenant le groupement $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ et l'autre étant bissecteur de l'angle POP ; en conséquence $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ admet comme axe binaire l'axe commun aux deux plans.

Les vibrations correspondant aux éléments constitutifs de la molécule, pour lesquels les forces de liaison entre les atomes de phosphore et d'oxygène différent, sont net-

(*) Chromatographie qualitative de EBEL : Thèse, Strabourg, 1951, *Bull. Soc. chim.*, 1953, 20, 991 (voir p. 12).

tement séparées, conformément aux résultats obtenus pour diverses molécules. Ces éléments constitutifs sont : les deux groupements PO_3^{2-} (qui portent, dans notre cas, les atomes d'hydrogène et de métal) et le groupement $\text{P} - \text{O} - \text{P}$. Il n'y a pas lieu, comme l'ont proposé certains auteurs, d'envisager dans le cas des phosphates minéraux les groupements $\text{P} = \text{O}$, $\text{P} - \text{O}^-$, $\text{P}^+ - \text{O}^-$, que l'on doit au contraire prendre en considération dans le cas des dérivés organiques. Dans ces conditions, les 21 vibrations possibles pour l'ion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, réparties dans les différentes classes de symétrie pour la configuration C_{2v} , sont dénombrées, en accord avec BUES et GEHRKE (16), à savoir :

- les trois vibrations du groupement angulaire $\text{P} - \text{O} - \text{P}$;
- les douze vibrations dues au couplage, une fois en phase et une fois en opposition de phase, des vibrations de chaque groupement PO_3^{2-} (devenues distinctes par suite de la disparition de l'axe ternaire);
- les six vibrations dues au couplage, de la même manière, des trois rotations de chaque groupement PO_3^{2-} .

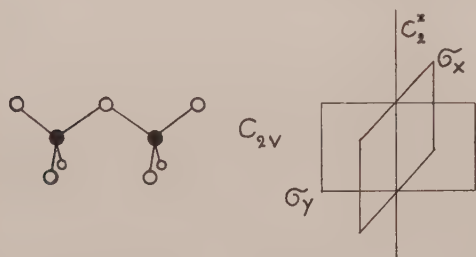


Fig. 4. — Symétrie C_{2v} pour l'ion diphasphorique (16).

Par suite de l'inactivité, pour la symétrie C_{2v} , des quatre oscillations appartenant à la classe A_2 , on peut s'attendre au plus, à 17 bandes fondamentales distinctes.

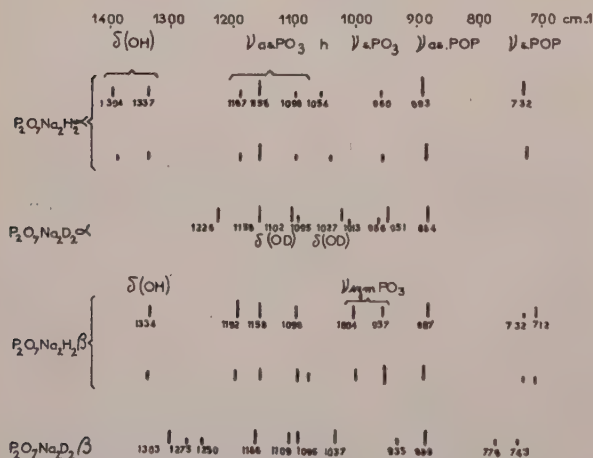


Fig. 5. — Positions et intensités des bandes d'absorption infrarouge de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$ et β , et de $\text{Na}_2\text{D}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$ et β (prisme de NaCl).

Il est possible d'étendre la méthode au diphosphate acide $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, à condition de remplacer dans l'ensemble des deux groupements PO_3^{2-} deux atomes d'oxygène de chacun des éléments PO_3^{2-} par deux groupements oxhydriles supposés ponctuels, quitte ultérieurement à tenir compte des vibrations de l'oxhydrile (voir p. 19) et des modifications de la symétrie moléculaire qui résultent de ces substitutions.

— Dans les spectres des variétés α et β de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, réalisés avec un appareil Perkin-Elmer (prismes de ClNa et BrCs) (fig. 5 et 6) nous identifions :

1° pour le groupement $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ deux vibrations de valence :

- antisymétrique bande forte à 890 cm^{-1} ;
- symétrique bande plus faible à 730 cm^{-1} pour la variété α ; mais, pour la variété β , cette bande est plus faible cependant qu'une autre forte apparaît à 712 cm^{-1} .

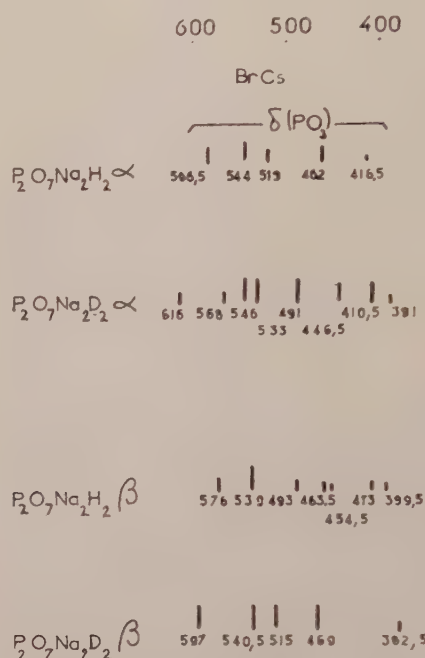


Fig. 6. — Positions et intensités des bandes d'absorption infrarouge de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$ et β , et de $\text{Na}_2\text{D}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$ et β (prisme de CsBr).

Pour cet ensemble triatomique angulaire, une troisième vibration est prévisible, vibration de déformation, qui se situe en dehors de notre domaine et qui a été décelée, par effet Raman (16, 17), à 350 cm^{-1} .

2° pour le groupement PO_3^{2-}

a) cinq vibrations de valence (la sixième vibration prévue, de la classe A_2 , restant inactive);
antisymétriques, suite de bandes à 1178 - 1187 , 1158 , 1098 cm^{-1} ;
symétriques, deux bandes mais le couplage étant faible, on n'observe qu'une seule bande à 960 cm^{-1} pour la variété α ; la bande supplémentaire de la variété β à 1003 cm^{-1} sera interprétée plus loin.

b) cinq vibrations de déformation (une sixième étant inactive en absorption) visibles pour la variété α :
antisymétriques, suite de bandes à 586 , 544 et 519 cm^{-1} ;
symétriques, deux bandes à 462 et 416 cm^{-1} . La complexité est plus grande dans ce domaine 400 - 600 cm^{-1} pour la variété β .

3° des harmoniques probablement de vibrations du domaine 500 cm^{-1} , bandes faibles vers 1050 cm^{-1} , nettes surtout dans le spectre de la variété α ; la variété β conduisant parfois à une faible absorption vers 1075 cm^{-1} .

4° pour les oxhydriles OH, des vibrations de déformation : deux bandes à 1390 et 1335 cm^{-1} pour la variété α , une bande seulement à 1335 cm^{-1} pour la variété β . C'est l'inverse de ce que nous avons noté pour les vibrations

du squelette, les doublements apparaissent alors dans le spectre de β . Le doublement précédent peut résulter d'un couplage entre les vibrations des deux groupements OH de la variété α .

La deutération des deux formes de diphosphate confirme la mise en évidence des vibrations propres de OH et leur distinction du reste des vibrations de la molécule. Le remplacement de OH par OD entraîne un déplacement des fréquences de vibration correspondantes dans le rapport 1,35 à 1,40, ce rapport pouvant être abaissé par couplages avec les autres vibrations moléculaires.

Le spectre du produit α deutéré présente deux bandes à 1 102 et 1 027 cm^{-1} , soit des déplacements dans les rapports 1,26 et 1,30 par rapport aux bandes du produit α normal, qui n'apparaissent pas, preuve de la disparition des atomes d'hydrogène des groupements oxhydrile.

Le spectre du produit β montre également les bandes du groupement OD vers 1 109 et 1 037 cm^{-1} (rapport 1,28) mais aussi des bandes nouvelles; en particulier la fréquence 1 303 cm^{-1} pourrait s'interpréter, en supposant que la deutération n'a porté que sur un oxhydrile par un couplage entre la vibration de déformation du groupement deutéré et celle du groupement oxhydrile non deutéré.

En résumé, le spectre de la variété β contient sensiblement toutes les bandes observées pour la variété α , plus de nouvelles bandes :

dans la région 400-600 cm^{-1} (vibrations de déformation de PO_3^{2-});

à 712 cm^{-1} (vibration de valence symétrique de P—O—P);

à 1 003 cm^{-1} (vibration de valence symétrique de PO_3^{2-}) mais il n'apparaît qu'une bande à 1 335 cm^{-1} au lieu de deux pour la variété α , dans la région des vibrations de déformation des oxhydriles. De ces résultats nous pouvons conclure que les structures moléculaires des variétés α et β de diphosphate $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ne sont pas identiques. D'une manière plus précise, dans la région spectrale étudiée, on observe pour la variété α le nombre maximum de bandes prévues, au dédoublement près de la vibration symétrique de valence de PO_3^{2-} ; la variété β , ayant un spectre plus complexe, doit être considérée comme un mélange.

Nous avons déjà annoncé au début de ce paragraphe quels types d'isomérisation peuvent être envisagés pour expliquer les observations précédentes.

1° On peut concevoir que, dans l'une des formes, les deux oxhydriles sont fixés sur le même atome de phosphore et que, dans l'autre, il y a un oxhydrile fixé sur chaque atome de phosphore.

Dans cette éventualité une modification du nombre de bandes d'absorption paraît peu probable, par contre, il faut s'attendre à une variation dans les fréquences de vibrations; ainsi s'expliqueraient :

a) le doublement de la vibration de déformation de OH (bandes à 1 390 et 1 335 cm^{-1}) dans le cas de la variété α ; il s'interpréterait par un couplage entre les vibrations des deux oxhydriles, qui serait d'autant plus facile que les deux groupements OH sont plus voisins, donc fixés au même atome de phosphore; cette disposition caractériserait alors la variété α ;

b) l'apparition, dans la région des vibrations de valence symétrique de PO_3^{2-} , d'une bande supplémentaire pour la variété β , correspondant à une fréquence (1 003 cm^{-1}) supérieure à celle (960 cm^{-1}) de la bande unique pour la variété α . Ce fait tendrait à faire croire que, pour la variété β , la masse des vibreurs est plus faible et que la répartition des groupements OH est plus symétrique que pour la variété α .

Par contre, la simple considération pour la variété β , des masses des deux groupements $[\text{PO}_2(\text{OH})]^-$ (relative-

ment à celles de PO_3^{2-} et $\text{PO}(\text{OH})_2$ de la variété α) n'explique pas, à première vue, dans la région des vibrations de valence symétrique de P—O—P, l'apparition d'une bande supplémentaire à une fréquence (712 cm^{-1}) inférieure à celle de la bande (à 730-735 cm^{-1}) commune aux deux variétés.

2° Indépendamment de l'isomérisation précédente, on peut aussi supposer une isomérisation de rotation telle que, si un groupement oxhydrile est fixé sur chaque atome de phosphore, deux dispositions sont possibles, faciles à représenter dans une projection sur un plan perpendiculaire à l'axe P—P. (On passe de l'une à l'autre par une rotation de 60°) (fig. 7). Si les deux variétés α et β

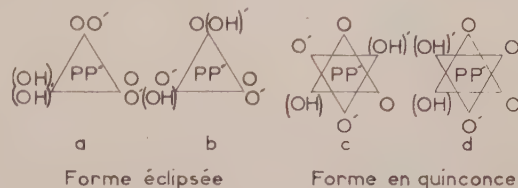


Fig. 7. — Isomérisation de rotation.

existent, elles doivent appartenir toutes deux soit à la configuration éclipsée, soit à la configuration en quinconce, souvent la plus stable.

Cette isomérisation permettrait de prévoir la multiplication des bandes du groupement PO_3^{2-} , mais ne rendrait pas compte du doublement de la vibration symétrique de valence de P—O—P.

La forme éclipsée a) correspond à la symétrie C_{2v} que nous avons adoptée. Les formes b), c), d) se rapportent à des symétries moindres, dans lesquelles toutes les vibrations, y compris celles qui proviennent de la classe A_2 , deviennent actives en absorption. Mais la détection des bandes supplémentaires devant rester très difficile, on ne peut espérer obtenir une possibilité de discrimination entre ces différentes structures par la spectroscopie infrarouge.

Si les deux groupements oxhydriles sont fixés sur le même atome P, il n'y a plus de cas possible d'isomérisation de rotation, quelle que soit la configuration envisagée et l'on perd encore la symétrie C_{2v} (fig. 8).

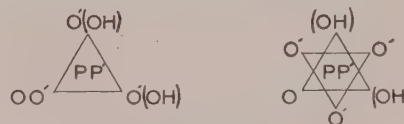


Fig. 8. — Isomérisation de rotation.

Les résultats actuellement acquis ne permettent pas de préciser plus avant la structure moléculaire des variétés α et β de diphosphate.

IV. — Triphosphate trisodique hydraté.

Le premier triphosphate a été décrit en 1895 par SCHWARTZ (30), mais son existence n'a cessé d'être discutée qu'après 1937 (31, 32).

La structure linéaire de l'anion $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ est maintenant fermement établie par :

- la composition chimique;
- la potentiométrie; l'acide possède trois acidités fortes et deux acidités faibles;
- la cryoscopie dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (33);
- les chromatographies sur papier et d'échange d'ions;

- les signaux de résonance magnétique nucléaire (14, 15);
- l'hydrolyse (34, 35);
- la formation à partir de l'hydrolyse alcaline d'un triméthaphosphate (36).

Deux variétés anhydres de triphosphate pentasodique, ainsi que l'hexahydrate $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ont fait l'objet de nombreuses études (33) et (37 à 43). Par contre, HUBER (44) n'a pu obtenir le triphosphate trisodique.

1) Préparation.

Nous avons préparé le triphosphate trisodique en utilisant $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ comme matière première. Un poids connu de sel neutre est dissous dans la quantité nécessaire de HCl normal pour libérer les deux acidités faibles de $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$:



L'acide chlorhydrique utilisé est préalablement refroidi à une température voisine de 0°. Une addition d'éthanol froid à la solution permet la séparation d'une phase huileuse, qui cristallise ensuite lentement par maintien à basse température.

L'emploi d'un acide fort est indispensable pour la séparation du phosphate dihydrogéné; en effet, l'action de l'acide acétique n'a permis à HUBER (44), au cours d'essais analogues, que la précipitation d'un mélange du sel neutre et du sel acide. Cette remarque est d'ailleurs assez générale: nous avons constaté que l'utilisation d'acide chlorhydrique et d'acide acétique, avec le diphosphate tétrasodique, conduit au diphosphate disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et au diphosphate trisodique $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ respectivement; au contraire, HCl et HCH_3COO permettent tous les deux d'obtenir $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ à partir de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

2) Caractères.

Les cristaux recueillis et séchés à froid dans le vide répondent d'après l'analyse à la formule $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O} \% = 12,41; 12,47$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = \{ 1,60; 1,63; \}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = \{ 0,99; 1,03 \}$
$\text{P}_2\text{O}_5 \% = 61,1; 60,4$		
$\text{Na}_2\text{O} \% = 26,49; 27,13$		

— Le triphosphate trisodique $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$ est caractérisé par son diagramme X de poudre (fig. 2 et tableau p. 21)

— La chromatographie sur papier indique qu'il s'agit d'un triphosphate pur.

3) Evolution thermique.

L'évolution thermique de ce produit correspond à la transformation en diphosphate disodique β . La réaction a lieu aussi bien dans l'air que dans le vide.

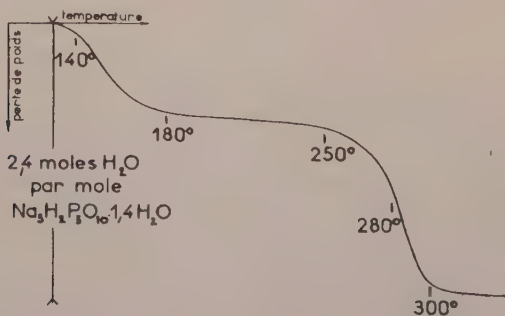


Fig. 9. — Courbe de thermopèse de $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$.

a) Dans l'air :

— Elle est illustrée par la courbe de thermogravimétrie; (fig. 9) pour une vitesse de chauffe de 100°/h, la perte de poids est rapide entre 140 et 165°, puis très lente de 165 à 255°. Le produit obtenu par trempe à 250° correspond au départ de 0,9 H_2O (perte rapportée à $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$). C'est le diphosphate disodique β pur. Le départ d'eau redevient important à partir de 255° par suite de la décomposition de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$.

— Elle est confirmée par la courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 10). Pour une vitesse de chauffe de 250°/h, deux accidents successifs sont mis en évidence; le premier phénomène, à 135°, est exothermique, le second, à 150° est endothermique.

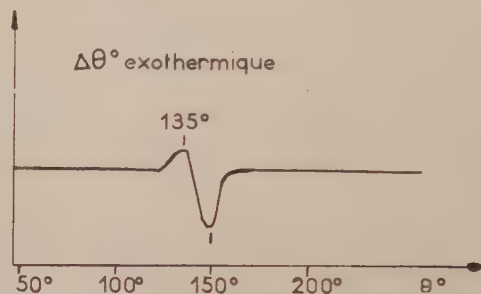


Fig. 10. — Courbe d'analyse thermique de $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$

— Mais elle n'intervient que très lentement à 110°: 300 mg de triphosphate trisodique initial n'ont encore perdu que 3,5 % en poids au bout de 10 jours (perte pour le passage à $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 4,65 %). Le diagramme de poudre indique alors avec certitude la présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$, mais la transformation n'est pas totale. Ainsi, tout en prenant place parmi les autres triphosphates hydratés alcalins, tous décomposés à des températures assez basses avec destruction de l'anion triphosphorique, le triphosphate trisodique $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$ se révèle être moins fragile que la plupart d'entre eux; $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, par exemple est décomposé avec perte de 5 H_2O en 40 h à 95° en donnant $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et NaH_2PO_4 (41).

b) Dans le vide, elle nécessite des conditions analogues à celles qui permettent le passage à l'état de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$ des polyphosphates hydratés, provenant de la neutralisation des acides condensés (voir p. 16): le triphosphate maintenu jusqu'à poids constant à 150° donne aussi $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$.



V. — Polyphosphate hydraté à partir du sel de Graham.

Tous les polyphosphates hydratés de rapport $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 1$, rencontrés au cours de cette étude, donnent naissance au diphosphate disodique β lorsqu'ils sont maintenus dans le vide à 150°. Le phénomène paraît général; il s'observe, par exemple, pour des mélanges de polyphosphates hydratés, dont la longueur moyenne de chaînes (environ 100 P) est très supérieure à celle (15 P) que nous permettent d'atteindre les acides condensés résultant de la déshydratation de H_3PO_4 . De tels mélanges s'obtiennent à partir du sel vitreux de Graham, provenant, dans nos expériences, du chauffage à 750° durant 5 h, suivi de trempe, de NaH_2PO_4 .

La solution aqueuse, concentrée et froide, de sel de Graham est additionnée d'éthanol, la température étant voisine de 0°. La solution se trouble et prend un aspect laiteux tandis qu'une phase huileuse épaisse se dépose par agitation. Le polyphos-

phate hydraté résulte du séchage prolongé à froid pendant plusieurs mois, dans le vide de la couche visqueuse recueillie. Après ces opérations, la longueur moyenne de chaînes, mesurée par potentiométrie, est de 96 P; elle était de 112 P sur le sel de Graham correspondant (*).

Lorsque le produit broyé est à poids constant, il est amorphe et ne contient plus suffisamment d'eau (7 % environ) pour que la transformation éventuelle en $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$ puisse être intégrale (8,1 %). Cependant, son chauffage dans le vide à 150° pendant 3 jours n'est

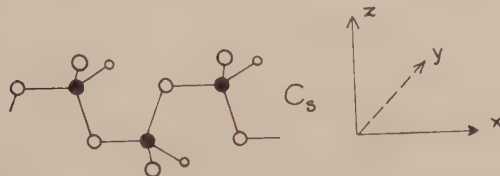


Fig. 11. — Symétrie C_2 des chaînes de polyphosphates (d'après BUES et GEHRKE).

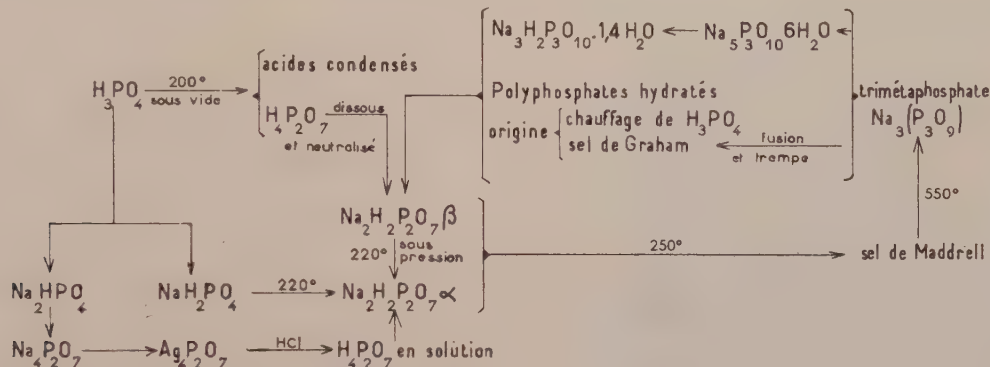
accompagné que d'une très faible perte, tandis que le diagramme de poudre indique la formation du diphosphate β . Les chromatogrammes montrent que des polymères plus condensés que le diphosphate subsistent en faibles quantités à côté de celui-ci, car ils n'ont pas pu se transformer.

Nous constatons donc que des conditions précises permettent la scission des chaînes de polyphosphates amorphes hydratés de sodium en groupements associant deux tétraèdres PO_4 . Au cours des dernières années, des études

tétraèdres PO_4 , à partir de polyphosphates du même type mais hydratés. La formation de diphosphate à partir de triphosphate ne relève évidemment pas de raisons semblables.

Tableau de distances réticulaires en Å

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$	$\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 1,4 \text{ H}_2\text{O}$	H_2O
6,88 Mf		5,26 tf	2,63 M
5,87 tf		5,01 TF	2,52 M
5,64 f		4,66 f	2,46 tf
5,02 F		4,49 M	2,43 tf
4,06 F		4,19 f	2,35 M
		4,09 f	2,32 M
3,67 f		3,85 tf	2,27 F
3,50 Mf		3,67 M	2,23 M
		3,55 M	2,14 M
3,43 F	3,42 F	3,40 M	2,09 f
3,32 f		3,34 M	2,04 f
3,29 M		3,23 F	2,02 f
3,09 F	3,04 MF	3,13 F	1,99 f
2,93 TF	2,93 MF	3,11 F	1,95 tf
2,75 M		2,98 tf	1,93 tf
2,73 M		2,96 M	1,92 tf
2,63 tf		2,93 tf	1,90 M
2,315 f		2,88 tf	1,87 M
		2,83 TF	1,83 f
2,29 M	2,28 M	2,77 tf	1,81 tf
2,26 f		2,72 tf	1,79 F
2,185 Mf		2,68 tf	1,76 f
2,14 f			
2,025 f			
1,99 tf			
1,95 tf			
1,85 M			
1,78 Mf			
1,765 f			
1,75 Mf	1,75 f		



faites au moyen des techniques de diffraction de rayons X, ont mis fréquemment en évidence une périodicité dans l'arrangement des chaînes de polyphosphates cristallisés (46 à 52). Mais les spectroscopies d'absorption infrarouge et de diffusion Raman ont permis à BUES et GEHRKE (16), étudiant le sel de Graham vitreux et les polyphosphates de rapport $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 1$, fondus, d'envisager pour ceux-ci des chaînes repliées, correspondant dans des domaines plus ou moins grands, à une période de deux tétraèdres PO_4 , avec la symétrie C_2 (fig. 11). Il nous paraît intéressant de rapprocher ce résultat de celui auquel nous sommes parvenus, qui montre la construction d'unités structurales privilégiées précisément par groupements de deux

(*) Remarque. — La longueur moyenne de chaînes ($\bar{n}$), de sel de Graham est souvent de l'ordre de 50 P; cependant la valeur trouvée ici est en accord avec les résultats de VAN WAZER (45), selon lesquels $\bar{n}$ peut varier considérablement avec la teneur de l'eau résiduelle, celle-ci fixant en première approximation le nombre des bouts de chaînes lorsque $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 1$.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) C. B. DURGIN, J. H. LUM et J. E. MALOWAN, *Trans. Am. Inst. chem. Engrs*, 1937, **33**, 643.
- (2) R. N. BELT, *Ind. Engng Chem.*, 1947, **40**, 1464.
- (3) A. L. HUHTI et P. A. GARTAGANIS, *Canad. J. Chem.*, 1956, **34**, 785.
- (4) E. THILO et R. SAUER, *J. für praktische Chem.*, 1957, [4], 4, 324.
- (5) R. F. JAMESON, *J. chem. Soc. (London)*, 1959, p. 752.
- (6) J. R. VAN WAZER, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 644.
- (7) J. R. PARKS et J. R. VAN WAZER, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 4890.
- (8) A. BOULLÉ et R. JARY, *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **237**, 258.
- (9) R. JARY, *Ann. Chim.*, 13^e série, 1957, **2**, 58.
- (10) A. BOULLÉ et C. MORIN, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 1928.
- (11) J. LECOMTE, A. BOULLÉ, C. MORIN et J. MORANDAT, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **249**, 2681.
- (12) G. R. LÉVI et G. PEYRONEL, *Z. Krist.*, 1935, **92**, 190.
- (13) G. PEYRONEL, *Z. Krist.*, 1936, **94**, 311.
- (14) J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS et J. N. SHOOLERY, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 4945; — J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY et R. C. JONES, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 5715.

- (15) C. F. CALLIS, J. R. VAN WAZER, J. N. SHOOLERY et W. A. ANDERSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 2719.
- (16) W. BUES et H. W. GEHRKE, *Z. anorg. all. Chem.*, 1956, **288**, 291; — W. BUES et H. W. GERHKE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1956, **288**, 307.
- (17) T. J. HANWICK et P. O. HOFFMANN, *J. chem. Phys.*, 1948, **16**, 1163; 1949, **17**, 1166; 1951, **19**, 708.
- (18) C. W. DAVIES et C. B. MONK, *J. chem. Soc. (London)*, 1949, p. 413.
- (19) A. BOULLÉ, *Ann. Chim.*, 11^e série, 1942, **17**, 213.
- (20) H. A. CLARK, *Astrophys. J.*, 1912, **35**, 48.
- (21) J. LECOMTE, A. BOULLÉ et M. DOMINÉ-BERGÈS, *C. R. Acad. Sci.*, 1948, **226**, 575; *Bull. Soc. chim.*, 1948, 5^e série, **15**, 764.
- (22) D. LAFORGUE-KANTZER, *Ann. Chim.*, 1950, 12^e série, 864.
- (23) D. E. C. CORBRIDGE et E. J. LOWE, *J. chem. Soc. (London)*, 1954, p. 493; — D. E. C. CORBRIDGE, *J. appl. Chem.*, 1956, **6**, 456.
- (24) H. F. HOFMANN et K. R. ANDRESS, *Naturwissenschaften*, 1954, **41**, 94.
- (25) A. SIMON et E. STEGER, *Naturwissenschaften*, 1954, **41**, 186; IUPAC, Colloque Münster, 2-6 sept. 1954, 267; *Z. anorg. allg. Chem.*, 1954, **277**, 209; *Z. angew. Chem.*, 1955, **67**, 408; *Chem. Technik*, 1955, **10**, 630.
- (26) E. STEGER et A. SIMON, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1957, **291**, 76; 1958, **294**, 1; 1958, **294**, 146; — E. STEGER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1958, **296**, 305; *Z. angew. Chem.*, 1958, **70**, 376.
- (27) KOLESOVA, *Opt. i Spektrosk. SSSR*, 1957, **2**, 165.
- (28) A. MUTSCHIN et K. MAENNCHEN, *Fresenius Z. anal. Chem.*, 1958, **160**, 81.
- (29) A. SIMON et RICHTER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1959, **301**, 154; *Wissensch. Z. techn. Hochsch. Dresden*, 1959, **8**, 216.
- (30) F. SCHWARTZ, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1895, **9**, 249.
- (31) H. HUBER, *Z. angew. Chem.*, 1937, **50**, 323.
- (32) K. R. ANDRESS et K. WÜST, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1938, **237**, 113; 1939, **241**, 196.
- (33) P. BONNEMAN-BÉMIA, *Ann. Chim.*, 1941, **16**, 395.
- (34) J. R. VAN WAZER, E. J. GRIFFITH et J. F. McCULLOUGH, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 287.
- (35) J. P. CROWTHER et A. E. R. WESTMAN, *Canad. J. Chem.*, 1954, **32**, 42.
- (36) E. THILO et R. RÄTZ, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1949, **258**, 33.
- (37) E. P. PARTRIDGE, V. HICKS et G. V. SMITH, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 454.
- (38) G. W. MOREY et E. INGERSON, *Amer. J. Sci.*, 1944, **242**, 1.
- (39) E. INGERSON et G. W. MOREY, *Am. Mineralogist.*, 1943, **28**, 448.
- (40) J. J. DYMON et A. J. KING, *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 378.
- (41) E. THILO et H. J. SEEMANN, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1951, **267**, 65.
- (42) G. W. MOREY, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 775.
- (43) D. R. DAVIES et D. E. C. CORBRIDGE, *Acta Crystallogr. Danem.*, 1958, **11**, 315.
- (44) H. HUBER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1936, **230**, 123.
- (45) J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its Compounds*, Interscience Publishers, New York, London, 1958, p. 779.
- (46) K. PLEITH et C. WÜRSTER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1951, **267**, 49.
- (47) E. THILO, *Chem. Technik*, 1952, **4**, 343.
- (48) K. BORN-DORNBERGER, *Z. angew. Chem.*, 1955, **67**, 408.
- (49) D. E. C. CORBRIDGE, *Acta Cryst.*, 1955, **8**, 520; 1956, **9**, 308.
- (50) K. DORNBERGER-SCHIFF, F. LIEBAU et E. THILO, *Acta Cryst.*, 1955, **8**, 752.
- (51) M. J. BUEGER, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1956, **42**, 113.
- (52) K. H. JOST, *Z. angew. Chem.*, 1958, **70**, 320; *Z. anorg. allg. Chem.*, 1958, **296**, 154.

V. — Polyphosphates de calcium,

I. — Déshydratation du monophosphate monocalcique.

1) Résultats antérieurs.

La déshydratation du monophosphate monocalcique $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ a déjà fait l'objet de nombreuses études (1 à 7). Il ressort des résultats publiés que le départ total d'eau conduit à un polyphosphate linéaire cristallisé de formule $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ désigné par β pour le distinguer d'autres variétés. — Mais auparavant existent soit une phase amorphe seule, soit un mélange de phases cristallisées et amorphe.

La complication des phénomènes est principalement due à l'influence de la vapeur d'eau, qui favorise la cristallisation de produits intermédiaires; aussi de nombreux auteurs ont étudié la déshydratation de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ dans une atmosphère enrichie en vapeur d'eau.

Dans ces conditions, HILL et ses collaborateurs (2) ont mis en évidence $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cristallisé, accompagné de faibles quantités de phase amorphe, à 270-280°; comme nous le verrons plus loin l'apparition du diphosphate dépend des légers écarts de composition, que peut présenter le sel initial par rapport à la formule exacte.

Les mêmes auteurs décrivent un composé de formule $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$. Ils le considèrent comme un hexaphosphate, mais envisagent l'éventualité d'être en présence d'un triphosphate qui prendrait naissance mélangé à une phase amorphe, à 325°, en présence de vapeur d'eau, à partir de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Plusieurs variétés cristallisées de polyphosphates en longues chaînes sont identifiées. Indépendamment de la variété β , déjà mentionnée, et de sa modification de haute température décrite par HILL, FAUST et REYNOLDS (8) et dénommée α , deux autres espèces γ et δ sont caractérisées.

La variété γ a été décrite comme « métaphosphate A » par BOULLÉ (1) qui l'a obtenue en déshydratant $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ à 350°; HILL (2) l'a ensuite désignée par γ .

La variété δ apparaît à 400°, lorsque le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5} = R$ des échantillons de monophosphate qui lui donnent naissance est légèrement supérieur à 1. Cette remarque, tout à fait conforme à nos observations, est due à McINTOSH et JABLONSKI (4), alors que BELL et ses collaborateurs (3) ont mis l'espèce δ en évidence, sans exactement la différencier des autres formes.

Parmi les phosphates de calcium de rapport R supérieur à 1, le diphosphate $\text{Ca}_{1,37}\text{H}_{1,26}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ($R = 1,37$) étudié au laboratoire (6, 7) jouit de propriétés, dont la considération nous a été utile à plusieurs reprises. Ce sel cristallise à partir de ses solutions aqueuses, dues elles-mêmes à la neutralisation par CaCO_3 d'acide $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, provenant de la réaction



Ce phosphate décomposé lentement par l'eau, avec formation de diphosphate neutre ($R = 2$), pourrait correspondre à $\text{Ca}_{1,33}\text{H}_{1,33}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($R = 1,33$), légèrement attaqué par la solution où il prend naissance.

Nous avons, à notre tour, cherché à préciser l'influence de la vapeur d'eau, en comparant la déshydratation de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ dans le vide — l'eau libérée étant alors rapidement évacuée — à la déshydratation dans l'air — pendant laquelle l'eau reste un moment au contact de la masse —; dans ce dernier cas, les phases cristallisées ont été isolées et caractérisées. (Le tableau situé à la fin de ce chapitre résume nos résultats.)

Le phosphate de départ est toujours $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ anhydre, préparé à 100° à partir du monohydrate; en effet, d'après BASSETT (9), si l'on chauffe directement $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ce produit se dissout partiellement dans l'eau de cristallisation et des projections se produisent. Les résultats de l'analyse de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ sont les suivants:

$$\begin{array}{l} \text{CaO} \% = 24,46 \\ \text{P}_2\text{O}_5 \% = 59,84 \\ \text{H}_2\text{O} \% = 15,6 \end{array} \quad R = \frac{\text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 1,04 \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 2,06$$

Les spectres X de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ sont représentés (fig. 1).

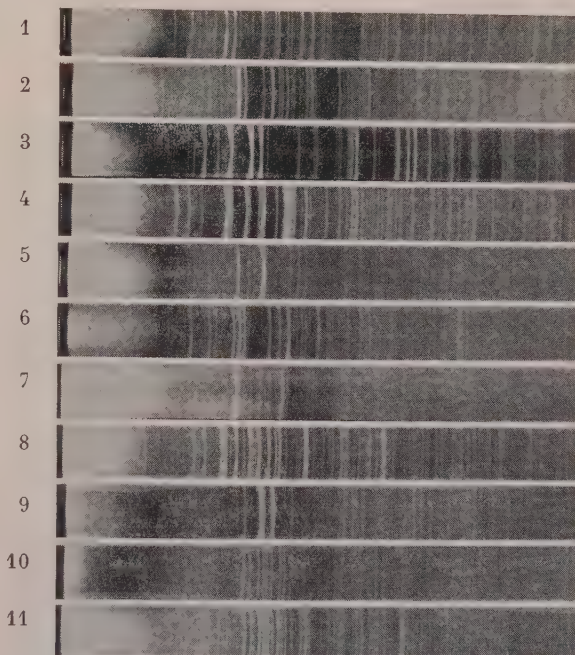


Fig. 1. — Spectres X (montage Seeman-Bohlin; circonférence de la chambre: 240 mm; λ : $\text{K}\alpha$ de Cu); 1: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; 3: $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 4: $\text{Ca}_3(\text{HP}_3\text{O}_7)_2$; 5: $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$; 6: Polyphosphate γ ; 7: Polyphosphate δ ; 8: Polyphosphate β ; 9: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\gamma$; 10: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$; 11: Trémélite.

2) Déshydratation dans le vide.

Un mélange de polyphosphates linéaires amorphes prend naissance. Leurs degrés de condensation paraissent

former une suite continue, les premiers termes étant solubles dans l'eau.

— Avant 205° la perte est lente et faible.
— A partir de 205° elle devient importante.
— A 225° ($p = 5,2$ %) la fraction soluble dans l'eau, encore très considérable, contient d'après les chromatogrammes les polyphosphates en chaînes de tous les degrés de condensation depuis $n = 1$ (monophosphate) jusqu'à $n = 10$ (phosphates ne migrant pas). Le diagramme X du mélange est encore celui de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, mais l'intensité des raies s'atténue cependant que la déshydratation se poursuit.

— Vers 260° la perte ralentit; elle atteint alors 10,8 %, soit un peu plus des 2/3 de sa valeur maximum.

— A partir de 260° les raies du spectre ne sont plus discernables, bien que l'observation au microscope polarisant montre une phase cristallisée quantitativement très faible à côté d'une phase amorphe.

— A 400° cette dernière subsiste seule; la perte n'atteint que 90 % de sa valeur maximum à cette température, si la charge n'est pas broyée à nouveau.

— A partir de 460° la cristallisation se produit, donnant naissance aux polyphosphates β et δ (dénomination de HILL) (2). La variété δ ne se forme, en accord avec la remarque déjà citée de McINTOSH et JABLONSKI (4), que lorsque le rapport R est légèrement supérieur à 1 (ici 1,04).

— Par séjour prolongé à 550° le seul polyphosphate β subsiste; il est le terme normal d'évolution des phosphates de calcium pour lesquels $R \neq 1$, à des températures inférieures à 970° (8).

Les spectres X des polyphosphates β et δ sont représentés (fig. 1); les distances réticulaires sont données p. 29.

Signalons que McINTOSH et JABLONSKI (4) obtiennent une phase amorphe seule, en déshydratant $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ dans l'air; des cristaux apparaissent lorsqu'ils opèrent dans une atmosphère enrichie en vapeur d'eau.

3) Déshydratation dans l'air.

Elle nous a toujours fourni des mélanges de corps cristallisés, accompagnés d'une phase amorphe; des résultats analogues ont été décrits pour des expériences conduites en présence de vapeur d'eau. Nous sommes parvenus à isoler chacune des phases cristallisées. L'énoncé des conditions de séparation fait l'objet de la première partie de ce paragraphe; dans la seconde partie, nous étudierons un cas particulier de déshydratation en chauffage linéaire; enfin dans la troisième partie, nous exposerons les considérations sur l'apparition des produits, auxquelles nous a conduit l'utilisation de plusieurs modes opératoires.

A. Composés isolés.

a) $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ et $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

HILL a décrit un mode opératoire pour la préparation de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$; mais en le reproduisant, nous sommes toujours arrivés à un mélange friable, dont le spectre X comporte les raies du sel cherché, mais aussi de nombreuses raies supplémentaires. L'examen des spectres nous a appris l'existence d'un composé commun dans le mélange précédent et dans le produit de trempe, à 245°, d'un diphosphate précédemment étudié au laboratoire: $\text{Ca}_{1,37}\text{H}_{1,26}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6, 7) (voir plus haut). Sous réserve des limites de la méthode chromatographique alors utilisée, le composé commun est un diphosphate.

Nous avons isolé commodément cette combinaison, à l'état pur, de la manière suivante (voir tableau p. 28): 3,5 g de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ont été maintenus 1 h à 240°; une phase amorphe et deux phases cristallisées sont en présence, dont l'une est $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Par épuisement à l'eau on élimine du mélange le diphosphate de HILL et la phase amorphe; les cristaux insolubles, lavés à l'eau sont recueillis et séchés.

L'analyse chimique de quatre échantillons donne pour le rapport $R = \text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ les résultats suivant: 1,52; 1,52; 1,46; 1,46 (moyenne 1,49); la quantité d'eau trouvée par perte au feu est de 4,8 à 5,0 % [pour $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$, $R = 1,50$ et perte 3,83 %]. La chromatographie est réalisée, comme toujours pour les sels de calcium, après élimination du calcium, à froid, sous forme d'oxalate; le produit est préalablement mis en solution dans HCl N/10: l'anion est uniquement diphosphorique (voir p. 13).

La formule $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ en accord avec ces résultats (10), peut être attribuée au sel dont le diagramme X est représenté figure 1; les distances réticulaires sont données p. 29.

La déshydratation des monophosphates monométalliques, pour lesquels $R = 1$, donne généralement naissance à des corps pour lesquels R a la valeur initiale.

C'est après la mise en évidence d'un composé commun, dans l'évolution de phosphates pour lesquels $R = 1$ et 1,37 respectivement, que nous avons envisagé la formation de produits caractérisés par R supérieur à 1, lors de chauffages de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Cette hypothèse est confirmée par l'identification du diphosphate $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ — pour lequel $R = 1,5$ —, et la constatation est d'autre part en accord avec les deux observations suivantes:

— BASSET (9) par les expériences déjà signalées (voir p. 23) a montré la coexistence à 152° de trois phases solides: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ pour lesquelles $R = 1$, et CaHPO_4 pour laquelle $R = 2$, mouillées par une phase sirupeuse très acide ($R = 0,27$); Ces différentes phases se forment à partir de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pour lequel $R = 1$.

— HILL et ses collaborateurs (2) ont obtenu $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$, pour lequel $R = 1,33$ et dont nous parlerons au paragraphe b, à partir de phosphate pour lequel R est voisin de 1.

Remarquons la composition du produit de déshydratation de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, d'où nous extrayons $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$: le mélange, de rapport global voisin de 1 (1,04) contient, outre $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ pour lequel $R = 1$ et $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ pour lequel $R = 1,5$, une phase amorphe pour laquelle R est nécessairement inférieur à 1.

Or l'examen des résultats analytiques de HILL et ses collaborateurs (2) montre que $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ apparaît plus facilement lorsque $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ est légèrement acide ($R = 0,93$ ou 0,98). Aussi avons nous fait l'hypothèse que $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ se forme en milieu acide, hypothèse confirmée par l'essai suivant: le monophosphate monocalcique préalablement mouillé de H_3PO_4 est chauffé dans des conditions analogues à celles choisies pour la préparation de $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$. Un lavage à l'acétone enlève ensuite totalement la liqueur acide qui imprègne les cristaux. Nous avons obtenu ainsi du diphosphate $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, pur d'après les chromatogrammes. Les analyses chimiques fournissent les résultats suivants $\frac{\text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 1,00$, $\text{H}_2\text{O} \% = 9,6$ (théoriquement 8,33 % pour $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

THILO et I. GRUNZE (5), (11) préparent ce même diphosphate, souillé d'un peu de monophosphate, en maintenant de 10 à 15 mn à 200° 1/100 mole de CaO et 4/100 mole de H_3PO_4 ($R = 0,25$).

Le diagramme de poudre de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ est représenté figure 1; les distances réticulaires sont données p. 29.

Ainsi, $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ apparaît toujours au cours de ces essais, car le milieu favorable à sa formation, caractérisé par R inférieur à 1, soit provient de la composition initiale, soit résulte de la présence d'une phase pour laquelle R est supérieur à 1 — à savoir $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ ($R = 1,5$) — dans un mélange pour lequel, globalement, $R = 1$. Par contre $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ n'apparaît pas toujours: la valeur exacte de R par rapport 1, pour le produit initial, détermine sa formation (R supérieur à 1, ici 1,04) ou son absence (R inférieur à 1).

b) $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$.

En chauffant pendant 1 h la même masse de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ que pour les préparations précédentes, non plus à 240 mais à 280°, le diagramme X indique la présence d'un composé nouveau. C'est l'hexaphosphate de HILL (2), que nous avons caractérisé comme un triphosphate au moyen de la chromatographie sur papier.

Le mode opératoire le mieux adapté à la séparation de $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ consiste à effectuer celle-ci sur le produit obtenu par chauffage puis trempe à 345° de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (charges de 1 g).

Il suffit d'éliminer : 1) par lavage à l'eau, la phase amorphe contenant les premiers termes des polyphosphates linéaires y compris le monophosphate ; 2) par lavage à HCl N/10 $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$. En effet le diphosphate est soluble dans HCl N/10, alors que le triphosphate ne l'est que très peu. Par contre $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ est soluble dans HCl N (les chromatogrammes ont pu être effectués grâce à cette solubilité ; ils indiquent l'existence d'un triphosphate exempt d'impuretés).

Signalons que VAN WAZER et OHASHI (12) ont publié peu de temps avant nous (10) les résultats de l'analyse chromatographique d'un certain nombre de phosphates de calcium, parmi lesquels $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$; le triphosphate est alors mis en solution par l'intermédiaire d'une solution sodique d'acide éthylènediaminetétracétique.

Les résultats de l'analyse chimique sont les suivants : $R = 1,34 \text{ H}_2\text{O} \% = 3,0$ à 3,7 suivant les échantillons (théoriquement 2,69 % pour $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$). Le diagramme X de poudre du triphosphate est représenté figure 1 ; les distances réticulaires sont données p. 29.

c) Polyphosphate γ .

Cette variété γ semble, d'après nos observations, se former de préférence lorsqu'il existe une phase amorphe de rapport R inférieur à 1 (rappelons que la variété δ prend naissance au contraire quand le rapport R du monophosphate initial est légèrement supérieur à 1 (4) (voir p. 23 et 24).

Le produit γ a été obtenu de la façon suivante : une charge de 3,5 g de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ est maintenue 1 h à 310° (perte 13,5 %) ; le résidu contient alors une phase amorphe acide éliminée par lavage à l'eau, du triphosphate $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ éliminé par lavage à HCl N, et le polyphosphate, qui se trouve ainsi isolé.

L'analyse chimique montre que R est voisin de 1 (0,97) ; le sel est sensiblement anhydre, le rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ est de l'ordre de 0,1.

Nous avons effectué la chromatographie après une solubilisation très partielle dans HCl 5,5 N (quelques % seulement) : seule une tache correspondant à un polyphosphate non migré apparaît. VAN WAZER et OHASHI (12) ont réalisé une solubilisation à 65 %, grâce à l'EDTA, et concluent à un haut polymère en chaîne, bien que leur échantillon ne soit pas pur (30 % du phosphore passé en solution est sous forme triphosphate).

D'après les mêmes auteurs, la longueur moyenne des chaînes, calculée à partir de mesures de diffusion de la lumière, est de 200 à 600 P pour cette variété et pour la variété δ , alors qu'elle atteint 10 000 pour les polyphosphates α et β .

La transformation polyphosphate $\gamma \rightarrow$ polyphosphate β est totale en quelques heures à 665°, mais elle peut avoir lieu dès 450-500°.

Le diagramme X du polyphosphate γ est représenté figure 1 ; les distances réticulaires sont données p. 29.

B. Thermogravimétrie du monophosphate monocalcique

La perte de poids de 1 g de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ en fonction de la température (loi de chauffe 150°/h) est représentée figure 2 (perte totale 15,6 %).

Les diagrammes de poudre des produits obtenus par trempe, à différentes températures, nous permettent d'identifier les phases cristallisées transitoires au cours de la déshydratation. Pour rendre compte de la composition globale des produits trempés, il faut envisager la présence d'une phase pour laquelle $R < 1$; il s'agit d'une phase amorphe.

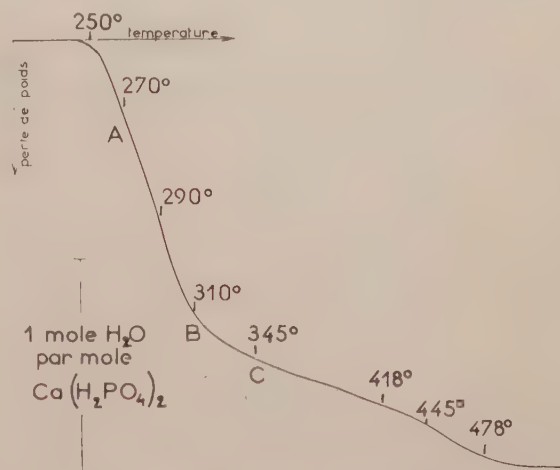


Fig. 2. — Courbe de thermopese de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Vers 250°, la perte commence ; elle se poursuit, rapide, jusque vers 320° ($p = 11,0$ %).

A 270° (point A) le monophosphate initial est encore prédominant.

A 295° le spectre d'un produit trempé ne comporte que des raies faibles, permettant néanmoins d'identifier $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ accompagné d'un peu de $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$.

A 310° (point B), le diagramme X est plus net ; les mêmes composés sont présents.

A 320° ($p = 11,0$ %) la perte ralentit.

A 345° (point C) le triphosphate devient quantitativement beaucoup plus important que le diphosphate.

A partir de 420° ($p = 13,25$ %) le départ d'eau s'accélère, par décomposition des deux sels précédents dans le mélange.

A 445° les phases cristallisées sont le polyphosphate γ principalement, accompagné d'un peu de polyphosphate β .

A 500° le polyphosphate γ est presque complètement transformé en polyphosphate β .

C. Considérations sur l'apparition des différentes phases.

Les mélanges obtenus lors de chauffages, isothermes d'une part, et à température linéairement croissante d'autre part, diffèrent surtout par l'absence de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dans les produits trempés pendant les chauffages linéaires. La stabilité du diphosphate n'est pas en cause : nous verrons que ce composé, pris à l'état pur, subsiste jusqu'à 400°.

Dans les conditions de nos expériences en chauffage linéaire (voir plus haut), $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ prend naissance à côté de $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$, très peu de temps après le début de la perte à 295° ; deux phases cristallisées et une phase amorphe coexistent alors.

Il est regrettable que les séparations de phases par différences de solubilités, telles que nous les pratiquons, ne soient pas quantitatives, et ne permettent pas une analyse complète des mélanges. La connaissance de la composition de la phase amorphe, dans nos expériences, faciliterait en effet la détermination des conditions à réaliser, pour la formation d'une espèce cristalline donnée. Ceci est vrai, en particulier, dans le cas où l'apparition de la phase amorphe semble précéder l'apparition des phases cristallisées ; nous pensons ici, entre autres, au diphosphate de HILL $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Si, pour la phase amorphe, le rapport R ne peut être connu, il est possible de se rendre compte que la valeur du rapport $E = \frac{\text{nombre de moles } H_2O}{\text{nombre de moles } P_2O_5}$ est supérieur à 1 dans le cas que nous appelons *a* (type de préparation de $Ca_3(HP_2O_7)_2$ avec $CaH_2P_2O_7$: 240°, 3,5 g, 1 h), mais est voisin de 1 dans le cas que nous appelons *b*, où se forment, à la même température et à partir d'un polyphosphate hydraté amorphe, $Ca_2HP_3O_{10}$ et $Ca_3(HP_2O_7)_2$.

Pour *a*, d'une part la composition globale du mélange correspond à E supérieur à 1 — elle atteint E = 1 seulement à la fin du chauffage ($p = 7,85\%$ au lieu de $7,70\%$ pour E = 1), d'autre part, la valeur de E pour l'ensemble des deux phases cristallisées est inférieure à 1, puisque la valeur de ce rapport est 0,5 pour $Ca_3(HP_2O_7)_2$ et 1 pour $CaH_2P_2O_7$.

Pour *b*, la composition globale du mélange correspond à E = 1 et la phase amorphe est prépondérante dans le mélange.

Nous pouvons faire quelques remarques concernant les extractions des différents sels. Ainsi $Ca_3(HP_2O_7)_2$ est extrait du mélange de type *a* précisément grâce à l'absence de $Ca_2HP_3O_{10}$ dans le mélange. En effet, la présence simultanée du triphosphate et du diphosphate $Ca_3(HP_2O_7)_2$ dans les produits de trempe à la thermobalance rend impossible la purification du diphosphate, à partir d'échantillons contenant les deux sels, puisque la solubilité du triphosphate dans l'acide chlorhydrique dilué est inférieure à celle du diphosphate. Par contre, il est facile d'obtenir le triphosphate pur, à partir de tels échantillons.

L'existence de polyphosphate β simultanément à celle du polyphosphate γ (d'ailleurs en faibles quantités), rend de même impossible la préparation de ce dernier composé, à partir de mélanges trempés au cours de chauffages linéaires.

II. — Évolution de chaque phase cristalline individuelle.

1) Diagramme d'équilibre de Hill, Faust et Reynolds (8) (fig. 3).

HILL, FAUST et REYNOLDS ont établi le diagramme d'équilibre du système $CaO - P_2O_5$ entre les compositions P_2O_5 et $2 CaO - P_2O_5$. Dans la région $CaO - P_2O_5$, $2 CaO - P_2O_5$ plusieurs phases cristallines susceptibles de donner des solutions solides possèdent des domaines définis de stabilité, parmi lesquelles :

- β $CaO \cdot P_2O_5$ qui est le « polyphosphate β »;
- la trémélite dont la composition et la nature ont été précisées depuis peu par VAN WAZER et OHASHI (12); c'est un pentaphosphate linéaire $Ca_7(P_5O_{16})_2$ soit $7 CaO \cdot 5 P_2O_5$;
- β $2 CaO \cdot P_2O_5$ c'est-à-dire le diphosphate $Ca_2P_2O_7 \beta$.

L'existence d'une variété γ de $Ca_2P_2O_7$ a d'autre part été signalée (4). Cette variété donne $Ca_2P_2O_7 \gamma$ vers 700-750°.

Les transformations entre les différents composés, telles que nous les avons observées sont conformes aux indications du diagramme d'équilibre.

Les diagrammes de poudre sont représentés figure 1, et les distances réticulaires données p. 29.

2) Déshydratation des phosphates décrits au paragraphe I.

(Le tableau situé à la fin de ce chapitre résume nos conclusions.)

a) $Ca_2HP_3O_{10}$.

Le résidu de déshydratation de $Ca_2HP_3O_{10}$ est constitué principalement de trémélite — mise en évidence par son

spectre X de poudre — et, suivant la température, de l'une ou l'autre des variétés γ et β de polyphosphate. Remarquons tout de suite que d'après le diagramme d'équilibre, la trémélite est normalement instable dans les

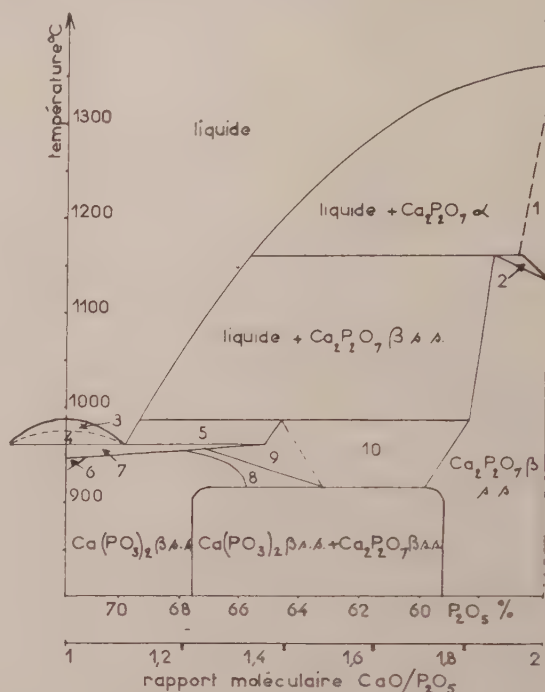


Fig. 3. — Diagramme de phases des phosphates de calcium entre $CaO \cdot P_2O_5$ et $2 CaO \cdot P_2O_5$.

Les domaines numérotés correspondent respectivement à :

- 1 $Ca_2P_2O_7 \alpha$ s.s. (s.s. pour solution-solide);
- 2 $Ca_2P_2O_7 \alpha + \beta$ s.s.
- 3 liquide + $Ca(PO_3)_2 \alpha$ s.s.
- 4 $Ca(PO_3)_2 \alpha$ s.s.
- 5 liquide + trémélite.
- 6 $Ca(PO_3)_2 \alpha + \beta$ s.s.
- 7 $Ca(PO_3)_2 \alpha$ s.s. + trémélite.
- 8 trémélite + $Ca(PO_3)_2 \beta$ s.s.
- 9 trémélite
- 10 trémélite + $Ca_2P_2O_7 \beta$ s.s.

conditions où elle se forme ici, c'est-à-dire de 500 à 580°. La stabilité thermique des différentes phases anhydres n'est pas ici le facteur déterminant de la réaction. Nous rencontrerons d'autres cas semblables.

Les courbes de thermogravimétrie (vitesse de chauffage 170°/h) montrent que la perte commence très lentement vers 350°.

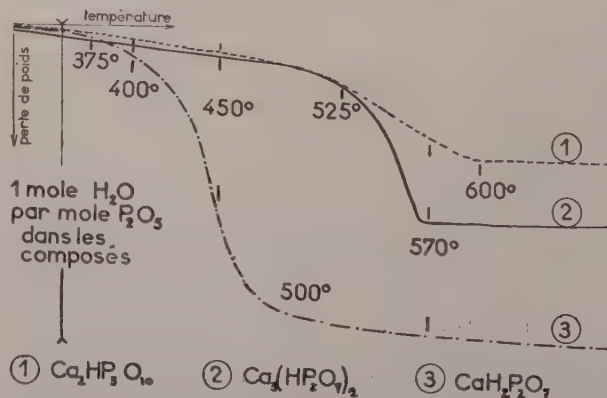


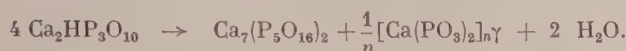
Fig. 4. — Courbes de thermopèses.

Nous avons vu que le triphosphate contient fréquemment plus d'eau que la valeur stoechiométrique : 3,0 à 3,7 % au lieu de 2,69 %. Cette eau en excès est éliminée vers 450°, le spectre X du produit étant inchangé. La déshydratation s'accélère à 500° et se termine pratiquement vers 580°. Signalons que HILL et ses collaborateurs (2) ont mis en évidence la décomposition du triphosphate, à température supérieure à 500°, au moyen de l'analyse thermique différentielle, ce qui est en accord avec nos observations.

Les raies de la trémélite apparaissent sur le diagramme X au fur et à mesure que disparaissent celles du triphosphate. Cependant, pour un échantillon trempé à 700°, deux raies atténuées du triphosphate, sont encore visibles, ainsi que les raies du polyphosphate γ , à côté de celles prédominantes de la trémélite. Le dépouillement des spectres X n'est pas aisé, car les raies caractéristiques de chaque espèce sont nombreuses et souvent d'intensités moyennes. Pratiquement, nous procédons à la comparaison du spectre avec celui d'un mélange synthétique. Nous constatons d'ailleurs que la présence de faibles quantités de $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7\beta$ dans la trémélite serait particulièrement difficile à déceler.

— Les chauffages isothermes, à l'air, du triphosphate conduisent à des résultats comparables à ceux obtenus en chauffages linéaires. Ainsi $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ maintenu 4 h 30 à 500° n'a subi qu'une perte légère (1 %, soit sensiblement la quantité d'eau excédentaire par rapport à la formule stoechiométrique) et son diagramme de poudre est inchangé. La perte est totale après un séjour de 4 h à 560°; le spectre X est le même que celui décrit ci-dessus.

La formule suivante schématise la réaction :



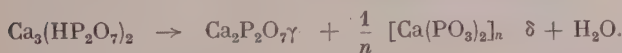
Le polyphosphate γ , présent, se transforme en polyphosphate β , dans les mêmes conditions que s'il était seul. Par contre le diagramme X montre que la trémélite est encore le constituant essentiel du mélange, lorsque celui-ci est resté 30 h à 800°, bien qu'elle ne soit pas stable à des températures inférieures à 915°, d'après le diagramme d'équilibre (8).

b) $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$.

La déshydratation de $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ conduit au mélange des variétés γ de diphosphate neutre et δ de polyphosphate. Étant données la température de décomposition et la valeur de $R = 1,5$, les produits anhydres obtenus sont ceux dont on pouvait, *a priori*, attendre la formation.

La courbe de thermogravimétrie (loi de chauffe 130°/h) (fig. 4) d'un échantillon tel que $R = 1,52$ indique que la perte a lieu en un seul temps de 500 à 570°. Le diagramme de poudre du résidu à 700° ne comporte que les raies caractéristiques de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\gamma$ et du polyphosphate δ ; celui-ci une fois de plus se forme dans un milieu pour lequel R est supérieur à 1 (voir p. 23). La mise en solution dans HCl 5,5 N n'a été que de quelques %, cependant les chromatogrammes portent nettement une tache caractéristique de diphosphate et une autre de polyphosphate non migré.

La formule suivante rend compte de la réaction :



Influence du rapport R .

Des réactions secondaires interviennent lorsque le rapport R est légèrement inférieur à sa valeur théorique 1,50. Au cours de la décomposition du sel pour lequel $R = 1,46$, le triphosphate $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ se forme de façon transitoire et en petites quantités, indépendamment de la réaction principale; puis $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ évolue, en donnant notamment naissance à la trémélite.

En effet, les constatations suivantes ont été faites sur des produits obtenus par trempe à la thermobalance :

A 450° ($p = 0,35$ %) le diagramme X est celui de $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ et le degré de condensation diphosphorique est seul représenté sur les chromatogrammes.

A 530° ($p = 2,80$ %) se trouvent en présence $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\gamma$, $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ et le produit initial, dont les raies caractéristiques sont très peu marquées sur le spectre.

A 598° ($p = 4,5$ % pratiquement totale), les constituants du mélange sont les mêmes qu'à 700°; ce sont : le diphosphate $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\gamma$ le polyphosphate δ comme dans le cas où $R = 1,52$, et de plus un peu de trémélite.

Si nous admettons, conformément aux observations précédentes, que la valeur du rapport $R = 1,46$ pour le produit initial, peut être considérée comme résultant, d'une part de l'existence du composé pour lequel $R = 1,5$ responsable de la formation de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\gamma$ et de polyphosphate δ , d'autre part du composé pour lequel $R = 1,33$ correspondant au triphosphate, alors 23 % du P_2O_5 initial subit l'évolution dérivée.

Ces changements considérables de l'évolution de $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ suivant la valeur exacte du rapport R rappellent ceux de l'évolution de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, décrits p. 24, suivant la valeur exacte de R voisine de 1,00. Cependant, ces changements correspondent pour $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ à l'apparition de réactions secondaires, alors que pour $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, c'est la nature de la première phase cristallisée qui varie

c) $\text{Ca}_{1,37}\text{H}_{1,26}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Nous avons déjà mentionné plusieurs fois ce composé (voir p. 23). Sa déshydratation a été étudiée par M.-P. Dubost (7); toutefois, nous avons identifié les espèces cristallines constituant le résidu anhydre : ce sont, à 600°, le polyphosphate δ , dont la présence est en accord avec la valeur de R et la température, et le diphosphate $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$. L'apparition de cette variété de diphosphate, n'aurait pas été prévue, *a priori*, dans les conditions où nous nous trouvons, puisque la transformation $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\gamma \rightarrow \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$ est décrite comme intervenant entre 700 et 750° (4). Remarquons que la variété α , de haute température, a aussi été signalée hors de son domaine de stabilité, situé à température supérieure à 1140°; en effet elle a été rencontrée à 400° (13). Dans ce cas, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\alpha$ donne $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$ à 550°.

Les différences constatées dans l'évolution des différents composés pourraient s'expliquer, non seulement par les stabilités relatives des termes résultants, mais aussi par l'état structural du produit à déshydrater. Il est vraisemblable d'autre part que les transformations des différents composés métastables sont souvent très lentes.

d) $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

C'est à la déshydratation dans le vide de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ que ressemble celle du diphosphate $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$: elle a lieu en un seul temps et conduit à un mélange amorphe de polyphosphates en chaînes; ceux-ci cristallisent ultérieurement sous forme de polyphosphate β .

A partir de 400° la perte est importante.

A 430° ($p = 3,2$ %) le diagramme X est celui de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$. La chromatographie, faite après mise en solution chlorhydrique, montre que presque tout le P_2O_5 est sous forme, soit de diphosphate, soit de polyphosphate non migré ($n \geq 10$), une faible proportion correspondant à des produits de longueurs intermédiaires.

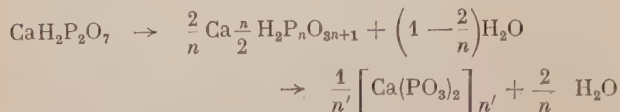
A 470° ($p = 7,0$ %) la perte ralentit. Les raies principales du diphosphate sont seules présentes sur le spectre. La chromatographie confirme l'existence d'un peu de diphosphate dans les échantillons, et met en évidence des représentants de tous les degrés de condensation linéaires séparables; les phosphates non migrés sont les plus abondants dans le mélange.

Au delà de 470° la perte se poursuit, de plus en plus lente (perte totale 9,6 %).

Lorsque des polyphosphates en longues chaînes prennent naissance par déshydratation de sels pour lesquels $R = 1$, comme c'est le cas ici, l'élimination des dernières traces d'eau est très lente. En effet, les tétraèdres PO_4 situés aux extrémités des chaînes possèdent deux fonctions acides,

dont une seulement est saturée par le métal, l'autre étant saturée par de l'hydrogène; le départ d'eau correspond à l'union des chaînes bout à bout.

La déshydratation de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ est schématisée par la formule suivante :



où la formule $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_{3/2}]_{n'}$ représente la composition limite des polyphosphates linéaires $\text{Ca} \frac{n}{2} \text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ lorsque les chaînes s'allongent indéfiniment.

Remarquons que $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ souillé d'un excès d'acide est très facilement soluble dans l'eau alors que le sel pur l'est beaucoup moins. Pratiquement la mise en solution est faite en milieu faiblement chlorhydrique.

III. — Mélanges de polyphosphates amorphes hydratés.

Nous avons vu que des mélanges amorphes de polyphosphates linéaires de sodium, hydratés, donnent naissance à un diphosphate lorsqu'ils sont chauffés dans le vide à 150° (voir p. 16); nous avons rapproché ce résultat de l'hypothèse due à BUES et GERNKE (14) selon laquelle une périodicité de deux tétraèdres PO_4 existe, à courte distance, dans les chaînes de polyphosphate amorphe de Graham.

Nous nous proposons de comparer l'évolution des polyphosphates amorphes et hydratés de calcium, pour lesquels $R = 1$, à celle des sels correspondants de sodium. Une hydrolyse interne définie se produit-elle, pour les phosphates de calcium, dans des conditions convenables?

Les résultats ne sont pas nets : le degré de condensation diphosphorique devient prépondérant, mais les autres termes en chaînes courtes sont aussi représentés. Le détail de ces expériences est exposé paragraphe 4). Nous indiquerons auparavant le mode de préparations et quelques propriétés des polyphosphates formés.

1 Préparations des polyphosphates.

a) A partir d'acides polyphosphoriques.

Nous avons préparé des polyphosphates en neutralisant par CaCO_3 des solutions aqueuses froides d'acides polyphosphoriques, eux-mêmes obtenus par chauffage de H_3PO_4 dans le vide (voir p. 15). Après neutralisation, une ou deux phases liquides sont en présence, suivant la dilution et la longueur moyenne des phosphates — liée elle-même aux circonstances de déshydratation de l'acide —. Par exemple, pour une solution à environ 12 g de $\text{P}_2\text{O}_5/100 \text{ cm}^3$ la séparation en deux phases survient pour une longueur moyenne $\bar{n}$ comprise entre 8 et 12 ($\bar{n}$ est ici mesuré sur les acides).

Les polyphosphates sont extraits de leurs solutions par deux procédés :

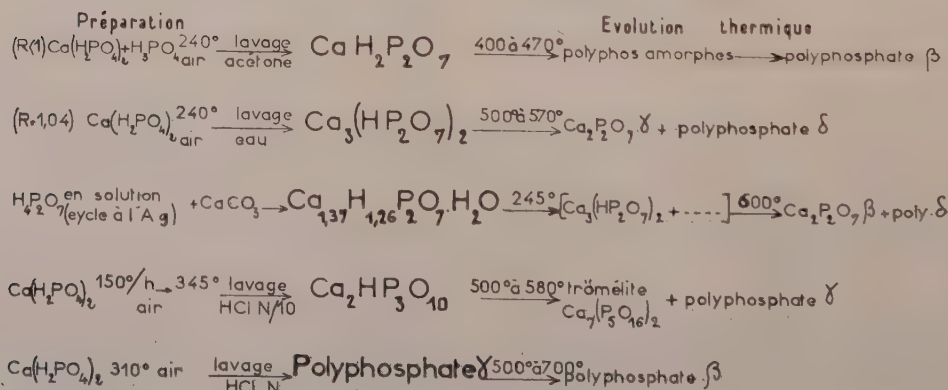
— La phase huileuse (lorsqu'elle existe) est décantée, séchée dans le vide à froid jusqu'à pouvoir être pulvérisée et amenée à poids constant;

— la phase légère (ou unique) est, soit soumise à une évaporation dans le vide à froid, qui conserve approximativement au sel de calcium, le degré de condensation moyen $\bar{n}$ de l'acide, soit précipitée par addition d'éthanol à température peu supérieure à 0° sous forme d'une couche huileuse, puis séchée.

DESHYDRATATION DE $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ($R=1,04$)

Conditions			Produits formés						
chauffage	température °C	masse g	$\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}_3(\text{HPO}_4)_2$	phase amorphe	$\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$	Polyph. γ	Polyph. δ	Polyph. β
vide	<460 460-550	0,6			+ $R \sim 1$ +			+	+
air 1 heure	240 310	3,5 3,5 + H_3PO_4 3,5	+	+	+ $R < 1$ + +	+	+		
air 150/h	295 345 445	1		+	+ $R < 1$ + ?	+			+

POLYPHOSPHATES CRISTALLISES



Distances réticulaires en Å

Polyphosphate de calcium β

7,06	M	2,69	tff
5,73	tff	2,66	tf
5,42	f	2,635	tff
5,20	tf	2,615	tf
4,96	tf	2,56	MF
4,56	MF	2,535	M
4,41	tf	2,475	tf
4,24	MF	2,39	tf
3,83	M	2,36	tff
3,74	M	2,33	tff
3,70	MF	2,31	f
3,64	tf	2,27	tff
3,51	F	2,24	f
3,375	f	2,205	f
3,27	M	2,15	tf
3,23	Mf	2,115	f
3,18	Mf	2,10	tff
3,13	F	2,06	tf
3,11	tf	2,05	f
2,975	MF	2,01	f
2,89	Mf	1,98	tf
2,84	M	1,97	tf
2,765	f	1,96	tf
2,71	tff		

Polyphosphate de calcium γ

6,75	tff	2,45	tff
5,77	Mf	2,38	tf
5,54	Mf	2,36	f
5,18	f	2,33	tf
4,76	MF	2,31	tff
4,32	tf	2,29	tf
4,19	MF	2,25	tff
4,02	f	2,21	f
3,62	MF	2,175	tf
3,49	TF	2,165	tff
3,40	F	2,14	Mf
3,12	tf	2,12	tf
2,87	MF	2,09	f
2,76	TF	2,07	Mf
2,67	tf	2,03	tff
2,62	f	2,01	tf
2,585	tf	1,98	f
2,55	tf	1,94	f
2,46	Mf		

Polyphosphate de calcium δ

Les distances réticulaires, susceptibles de correspondre au polyphosphate β ne sont pas notées ici.

3,54	TF
3,41	tf
2,49	Mf
2,00	Mf
1,76	Mf
1,65	f
1,58	f

$\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$

5,42	f	2,30	Mf
5,05	Mf	2,25	f
4,80	Mf	2,23	M
4,43	MF	2,22	M
4,07	M	2,18	MF
3,87	f	2,15	tff
3,75	F	2,065	Mf
3,615	tff	2,06	tff
3,34	TF	2,03	f
3,19	MF	1,94	f
3,10	f	1,925	M
2,95	f	1,88	M
2,70	M	1,84	MF
2,64	tff	1,81	tff
2,58	tff	1,77	M
2,54	f	1,735	tff
2,51	M	1,72	f
2,50	tff	1,715	tf
2,41	tff	1,69	f
2,34	Mf	1,675	M
2,32	Mf	1,645	f

$\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$

8,15	tf	2,59	MF
5,43	MF	2,56	f
4,93	MF	2,40	M
4,76	tff	2,29	M
4,47	Mf	2,24	M
3,81	TF	2,20	M
3,77	MF	2,17	MF
3,70	MF	2,13	M
3,41	TF	2,10	f
3,35	M	2,08	f
3,21	M	2,06	f
3,15	F	2,03	Mf
3,11	M	2,00	f
2,95	MF	1,96	Mf
2,84	MF	1,95	Mf
2,81	F	1,925	Mf
2,77	F	1,91	tf
2,73	f	1,90	f
2,72	tf	1,865	tff
2,65	tf	1,84	MF

$\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$

4,97	f	2,67	f
4,73	M	2,60	M
4,29	M	2,51	tf
4,10	f	2,49	tf
3,58	F	2,43	tf
3,37	Mf	2,39	tf
3,28	M	2,345	tff
3,14	TF	2,24	Mf
3,11	M	2,22	f
3,04	tff	2,21	f
2,96	tf	2,15	Mf
2,87	tf	2,13	f
2,84	tf	2,04	Mf
2,77	M	2,01	Mf
2,75	tf	1,995	Mf
2,71	tff		

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\beta$

4,75	M	2,36	tff
4,41	tf	2,34	tf
4,09	tff	2,27	f
3,35	Mf	2,24	tf
3,31	Mf	2,22	f
3,23	F	2,20	tff
3,10	F	2,15	f
3,03	F	2,13	tf
3,00	tff	2,11	tf
2,97	f	2,09	Mf
2,92	tff	2,04	tf
2,90	f	2,03	tff
2,81	tf	2,00	f
2,80	tf	1,95	Mf
2,75	MF	1,94	tf
2,69	f	1,87	tf
2,57	tff	1,85	M
2,55	M	1,83	M
2,40	tf		

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\gamma$

5,67	tf	2,31	tff
4,67	tf	2,25	f
4,50	Mf	2,23	MF
4,33	tf	2,21	f
4,18	Mf	2,17	M
3,34	MF	2,14	f
3,13	tf	2,09	f
3,10	F	2,08	f
3,06	F	2,03	tf
2,93	TF	2,01	tf
2,84	tf	1,975	f
2,78	f	1,945	f
2,74	tff	1,93	tff
2,69	MF	1,91	tff
2,54	M	1,87	tff
2,51	tff	1,86	tf
2,40	M	1,83	f
2,36	f	1,81	M
2,34	tf	1,78	Mf

Trémélite

8,60	Mf	2,96	TF
4,95	f	2,925	f
4,77	MF	2,90	Mf
4,58	f	2,85	M
4,41	f	2,83	M
4,25	Mf	2,79	Mf
4,20	Mf	2,78	Mf
4,08	M	2,75	MF
3,85	M	2,67	M
3,79	tff	2,585	MF
3,74	f	2,57	tf
3,67	M	2,54	f
3,60	f	2,53	MF
3,53	tff	2,505	M
3,46	tff	2,40	Mf
3,42	tff	2,37	tf
3,37	tff	2,35	tf
3,35	f	2,33	M
3,32	Mf	2,315	tf
3,22	M	2,29	Mf
3,17	f	2,27	tff
3,15	tff	2,25	f
3,09	TF	2,235	Mf
3,03	f	2,225	tf
3,02	MF	2,22	tf
2,99	f		

b) A partir de CaCl_2 et de sel de Graham $(\text{NaPO}_3)_n$ (1, 15).

Un polyphosphate a été préparé ainsi : une solution aqueuse froide de sel de Graham, 0,1 M par rapport à NaPO_3 , est ajoutée goutte à goutte à la solution froide agitée, 0,1 M, de CaCl_2 . Une phase huileuse décante, que l'on recueille, lave plusieurs fois par agitation avec de l'eau glacée et sèche dans le vide, jusqu'à poids constant, après broyage.

L'analyse chimique fournit les résultats suivants : $\frac{\text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 0,94$; $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 1,13$, la somme des pourcentages de CaO , H_2O et P_2O_5 étant égale à 99,5 %. Le sel est très hygroscopique probablement à cause de son déficit en CaO par rapport à $R = 1$.

2) Teneur en eau et décomposition des polyphosphates.

— La quantité d'eau d'hydratation décroît lorsque la longueur moyenne des chaînes croît : rapportée à P_2O_5 elle atteint 2 H_2O pour $n = 2$; 1,7 à 1,8 H_2O pour $n = 6$ à 8; 1,3 H_2O pour $n = 15$ (n de l'acide de départ).

— La température à partir de laquelle l'eau est éliminée rapidement au cours de thermogravimétries (loi de chauffe $150^\circ/\text{h}$, poids de l'échantillon 500 mg), varie de 192° pour $n = 2$ à 245° pour $n = 15$. Ensuite la perte ralentit progressivement, jusqu'à une température comprise entre 380 et 480° , à partir de laquelle elle est rapide; l'élimination des dernières traces d'eau est très lente.

3) Déshydratation par thermogravimétrie (fig. 5).
Comparaison avec la déshydratation de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

L'étude de deux cas particuliers permet la comparaison des réactions, au cours de la déshydratation, avec celles qui interviennent pendant le chauffage de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

a) Le départ d'eau d'un échantillon de polyphosphate tel que $R = 1,03$ et $\bar{n} = 2$ devient brutal à 192° .

A 242° la valeur du rapport $E = \frac{\text{nombre de moles } \text{H}_2\text{O}}{\text{nombre de moles } \text{P}_2\text{O}_5}$

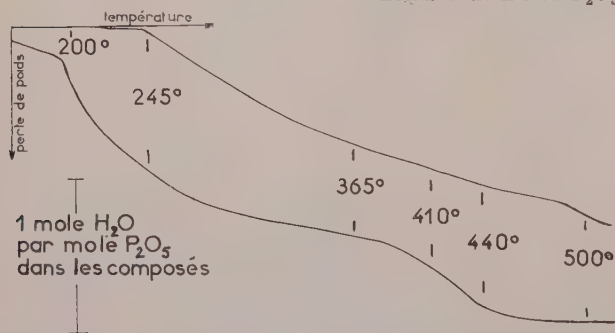


Fig. 5. — Courbes de thermopèses de polyphosphates amorphes hydratés de calcium : courbe supérieure $\bar{n} = 15$, courbe inférieure $\bar{n} = 2$.

est voisine de 1 et nous identifions, non seulement le diphosphate $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ ($R = 1,5$), mais aussi le triphosphate $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ ($R = 1,33$) (en faibles quantités) grâce au diagramme X du produit de trempe. Nous avons vu (voir p. 24) qu'à cette température, des chauffages isothermes de monophosphate monocalcique nous ont permis de préparer $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$, pur, $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ étant absent du mélange formé. Nous avons donné (voir p. 26) une interprétation des différences constatées, dues principalement, à notre avis, à la composition et en particulier à la teneur en eau de la phase amorphe acide qui accompagne les cristaux.

A 290° la quantité de triphosphate est beaucoup plus importante. La fin de la déshydratation est comparable à celle de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ dans les mêmes conditions (voir p. 25).

b) La quantité d'eau présente dans un échantillon tel que $R = 1,04$ obtenu à partir de la phase huileuse due à la neutralisation d'un acide en $\bar{n} = 15$, est ramenée de 1,3 à 0,4 H_2O par P_2O_5 , lorsqu'apparaissent à 460° les premiers cristaux : ceux des polyphosphates β et δ . La cristallisation est donc comparable à celle des polyphosphates amorphes, termes intermédiaires de la déshydratation sous vide de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (voir p. 24).

4) Chauffages ménagés des polyphosphates.
Enrichissement en diphosphates.

Les polyphosphates amorphes hydratés, soumis à un chauffage isotherme de plusieurs jours à 195 – 200° , soit dans l'air soit dans le vide, s'enrichissent en diphosphates au détriment des termes plus condensés, tandis que la composition se stabilise approximativement autour de $\text{CaO H}_2\text{O P}_2\text{O}_5$; cependant les mono- et triphosphates, en particulier, ne sont jamais absents.

La cristallisation, toujours très partielle, est mise en évidence par les diagrammes X et par observation au microscope polarisant. Elle conduit à $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ (ce dernier est absent si la valeur de R est inférieure à 1). La quantité de diphosphate qu'indiquent les chromatogrammes est beaucoup plus importante qu'elle serait, si seuls, les diphosphates cristallisés existaient dans le mélange : la phase amorphe contient aussi un diphosphate en forte proportion.

Le polyphosphate obtenu à partir de CaCl_2 et de sel de Graham, qui est le moins hydraté de ceux qui ont été préparés (1,13 H_2O par P_2O_5), a, pour cette raison (*), été maintenu à 190° sous pression de 17 kg/cm^2 d'azote pendant 8 h. On constate alors une cristallisation importante de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et de $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ malgré le rapport R acide du produit initial.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. BOULLÉ, *Ann. Chim.*, 11^e série, 1942, 17, 213.
- (2) W. L. HILL, J. B. HENDRICKS, E. J. FOX et J. G. CADY, *Ind. Engng Chem.*, 1947, 39, 1667.
- (3) W. F. BALE, J. F. BONNER, H. C. HODGE, H. ADLER, A. R. WREATH et R. BELL, *Ind. Engng Chem., Anal. Ed.*, 1945, 17, 491.
- (4) A. O. MCINTOSH et W. F. JABLONSKI, *Anal. Chem.*, 1956, 28, 1424.
- (5) E. THILO et I. GRUNZE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1957, 290, 224.
- (6) A. BOULLÉ et M.-P. DUBOST, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, 247, 1864.
- (7) M.-P. DUBOST, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 810.
- (8) W. L. HILL, G. T. FAUST et D. S. REYNOLDS, *Am. J. Sci.*, 1944, 242, 457 et 542.
- (9) H. BASSETT, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1908, 59, 1.
- (10) C. MORIN, M.-P. DUBOST et A. BOULLÉ, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, 249, 1116.
- (11) E. THILO, *Correspondance*, 1958.
- (12) S. OHASHI et J. R. VAN WAZER, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, 81, 830.
- (13) G. MONTEL et VU QUANG KINH, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, 249, 117.
- (14) W. BUES et H. W. GEHRKE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1956, 288, 291 et 307.
- (15) A. LUDERT, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1894, 5, 34.

(*) Les produits plus riches en eau subissent une hydrolyse jusqu'à l'état de monophosphate lorsqu'ils sont soumis aux mêmes conditions expérimentales.

VI. — Polyphosphates de potassium,

I. — Triphosphate pentapotassique dihydraté

Le triphosphate pentapotassique anhydre $K_5P_3O_{10}$ est représenté sur le diagramme d'équilibre du système $K_2O - P_2O_5$ dû à MOREY (1). C'est un composé à fusion non congruente, en équilibre avec le liquide lorsque la température est comprise entre 613 et 641,5° et le rapport moléculaire $R = K_2O/P_2O_5$ compris entre 1,34 et 1,667. Pratiquement $K_5P_3O_{10}$ est formé par déshydratation à 370° de mélanges de monophosphates $KH_2PO_4 + 2 K_2HPO_4$, pour lesquels le rapport $R = \frac{K_2O}{P_2O_5}$ a la valeur 1,66 correspondant au triphosphate. Celui-ci contient toujours en faibles proportions du sel insoluble de Kurrol et un peu de $K_4P_2O_7$, qui proviennent de légers écarts à l'état d'équilibre, vraisemblablement par défaut d'homogénéité. $K_5P_3O_{10}$ est très hygroscopique; VAN WAZER indique « qu'il se transforme peu à peu à l'air en une masse plastique qui se liquéfie dans des lieux très humides ». Le diagramme de poudre du triphosphate anhydre ne peut d'ailleurs être obtenu que lorsque la prise d'essai est protégée de l'humidité (par de l'huile de vaseline ou une enveloppe de mica) (fig. 2).

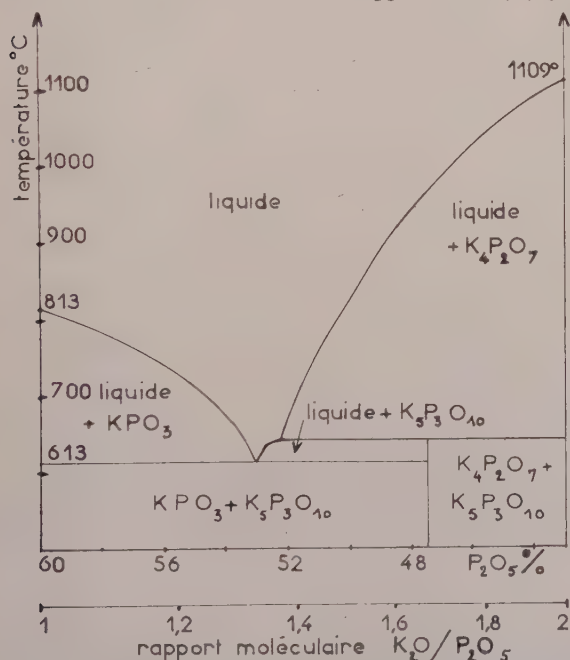


Fig. 1. — Diagramme de phases des phosphates de potassium entre $K_2O.P_2O_5$ et $2 K_2O.P_2O_5$ (d'après Morey).

Préparation de $K_5P_3O_{10} \cdot 2 H_2O$.

Nous avons préparé deux variétés cristallisées de $K_5P_3O_{10} \cdot 2 H_2O$, soit par hydratation directe du sel anhydre,

soit à partir de solutions aqueuses de $K_5P_3O_{10}$ de différentes origines.

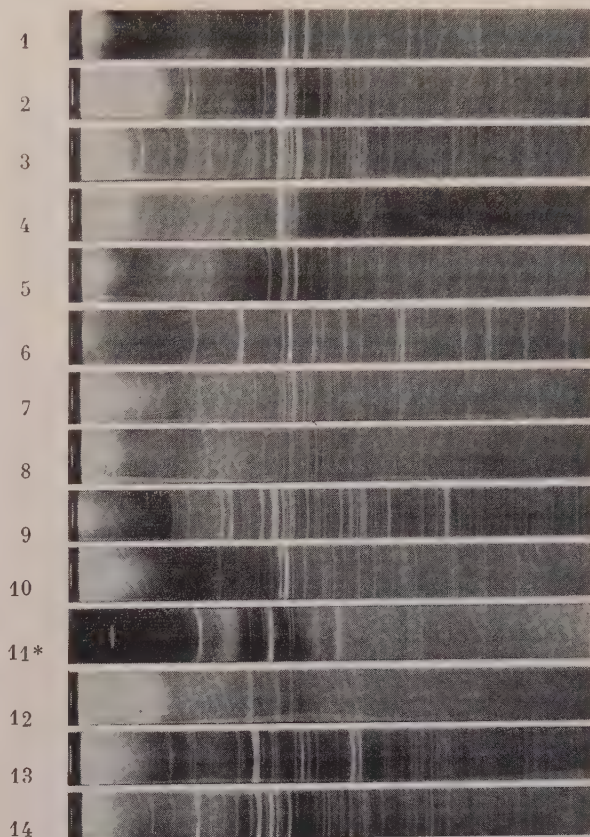


Fig. 2. — Spectres X: (montage Seeman-Bohlin; circonférence de la chambre 240 mm; λ : $K\alpha$ de Cu) 1: $K_5P_3O_{10}$; 2: $K_5P_3O_{10} \cdot 2 H_2O$ α ; 3: $K_5P_3O_{10} \cdot 2 H_2O$ β ; 4: Composé A; 5: Composé B; 6: KH_2PO_4 ; 7: $K_4P_2O_7$; 8: K_3PO_4 ; 9: $K_2H_2P_2O_7$; 10: K_2HPO_4 ; 11*: $K_3H_2P_3O_{10} \cdot H_2O$ ($\Phi = 60$ mm); 12: composé C; 13: Sel de Kurrol; 14: $K_2H_2P_2O_7$, $1/3 H_2O$.

1) A partir de $K_5P_3O_{10}$ anhydre.

Des échantillons de $K_5P_3O_{10}$, exposés à l'air, fixent de l'eau indéfiniment. Mais un produit contenant environ 20 %, en poids d'eau et non encore « liquéfié », perd une partie de cette eau lorsqu'il est séché dans le vide sur P_2O_5 ; sa composition se stabilise alors vers $K_5P_3O_{10} \cdot 2 H_2O$. Nous obtenons ainsi dans presque tous les cas la variété de dihydrate que nous désignons par α (RX fig. 2); cependant nous sommes parvenus deux fois à la variété que nous désignons par β (RX fig. 2), sans pouvoir encore préciser les conditions de formation de l'une ou de l'autre.

2) A partir de solutions aqueuses de $K_5P_3O_{10}$.

Nous disposons de deux moyens d'extraction : l'évaporation ou la précipitation par l'éthanol.

— L'évaporation est conduite soit dans le vide à température voisine de 0°; soit dans l'air autour de 30°. Dans presque tous les cas la cristallisation intervient avant que la solution devienne très visqueuse, et ne fournit qu'exceptionnellement la « gomme amorphe » signalée par VAN WAZER (2) dans un cas semblable. Ce procédé nous a toujours donné la variété α .

— L'addition d'éthanol à une solution aqueuse concentrée de $K_5P_3O_{10}$ provoque la séparation d'une phase huileuse, qui blanchit et durcit par agitation avec de l'éthanol. Le séchage jusqu'à poids constant dans le vide après broyage, mène généralement à la variété β , parfois mélangée à la variété α .

Les solutions de $K_5P_3O_{10}$ que nous utilisons pour la préparation des hydrates ont trois origines :

— La dissolution de $K_5P_3O_{10}$ obtenu par voie thermique; les traces de sel de Kurrol présentes peuvent alors être éliminées par filtration; remarquons au passage que la dissolution est exothermique.

— La filtration de la solution aqueuse froide due à la réaction



réalisée par broyage au mortier pour qu'elle soit totale, d'après une méthode fréquemment utilisée au laboratoire (3).

— L'hydrolyse alcaline du triméthaphosphate de potassium par KOH 4 N vers 80°, par la réaction



de façon analogue à la préparation du triphosphate pentasodique $Na_5P_3O_{10} \cdot 6 H_2O$ mise au point par THILO et SEEMANN (4).

Rappelons les principales conditions de préparation des variétés α et β de $K_5P_3O_{10} \cdot 2 H_2O$ et la nature de la variété obtenue le plus souvent (mais pas obligatoirement) dans chaque cas.

- hydratation à l'air de $K_5P_3O_{10} \rightarrow \alpha$;
- évaporation de solutions $\rightarrow \alpha$;
- précipitation par l'éthanol de solutions $\rightarrow \beta$.

Caractères.

— L'analyse chimique (**) donne les résultats suivants pour $K_5P_3O_{10} \cdot 2 H_2O \alpha$ et β :

α	β	α	β
K_2O % = 48,50	47,40	$\frac{K_2O}{P_2O_5} = 1,68$	1,63
P_2O_5 % = 43,60	43,90		
H_2O % = 7,60	8,70	H_2O % théorique pour $K_5P_3O_{10} \cdot 2 H_2O = 7,44$	

La quantité d'eau n'est pas très bien définie : d'une part elle décroît jusqu'à environ 5,8 % lorsque le séchage dans le vide est prolongé plusieurs mois, et d'autre part les produits sont hygroscopiques.

— La chromatographie sur papier nous permet d'affirmer que nous sommes en présence d'un triphosphate, cependant

(*) Il sera question de $Ag_5P_3O_{10}$ à propos de la préparation du triphosphate tripotassique (voir p. 33).

(**) K_2O est analysé par gravimétrie du tétraphénylborure de potassium : prises d'essais contenant $6 < n < 12$ mg de K; précipitation par $\left(\frac{n}{2} + 5\right) cm^3$ d'une solution fraîche de $NaB(C_6H_5)_4$ 2 % le pH étant compris entre 2 et 7 et le volume final entre 50 et 100 cm^3 ; lavage avec une solution saturée de $KB(C_6H_5)_4$; séchage du précipité à 105-110° (voir p. 12).

nous n'avons jamais obtenu un échantillon exempt de traces de diphosphate.

— Les diagrammes X permettent de différencier les formes α et β (fig. 2 et tableau p. 36).

Etude de la déshydratation par thermogravimétrie.

Nous avons suivi la déshydratation de chacune des variétés α et β au cours de chauffages à la thermobalance (vitesse de chauffe 100°/h prises 800 mg). L'allure de la courbe est la même pour les deux hydrates (fig. 3), avec cependant un léger décalage de température : celle des points remarquables se situe de 10 à 40° plus bas pour l'hydrate β que pour l'hydrate α .

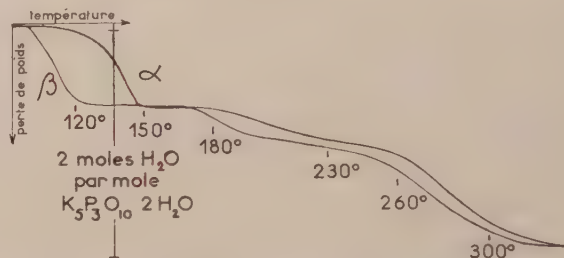


Fig. 3. — Courbes de thermopèses de $K_5P_3O_{10} \cdot 2 H_2O \alpha$ et β .

Nous décrirons les phénomènes pour le triphosphate α , en notant quelques-unes des températures correspondantes pour le triphosphate β .

La première perte importante a lieu de 130 à 150° (de 90 à 120° pour β). Le poids reste ensuite constant jusqu'à 180-190° (170° pour β). La composition totale est alors comprise entre $5 K_2O \cdot 3 P_2O_5 \cdot 2,45 H_2O$ et $5 K_2O \cdot 3 P_2O_5 \cdot 2,65 H_2O$. Il y correspond un composé nouveau, que nous désignerons par « A » (étudié au paragraphe suivant). L'eau part ensuite assez rapidement de 190 à 220°, où la composition est $5 K_2O \cdot 3 P_2O_5 \cdot 2 H_2O$, puis très lentement jusque vers 260°, où la composition est approximativement $5 K_2O \cdot 3 P_2O_5 \cdot 1,8 H_2O$. Un composé nouveau, « B » qui fait l'objet d'une étude ultérieure, a été mis en évidence dans les limites de température du semi-palier de la courbe.

Au delà de 260°, la déshydratation se termine tandis que le triphosphate anhydre se forme. Ce dernier composé est stable jusqu'à sa fusion non congruente, en accord avec le diagramme d'équilibre de MOREY (1) (fig. 1).

Exposé à l'air $K_5P_3O_{10}$ provenant de la déshydratation thermique de $K_5P_3O_{10} \cdot 2 H_2O$, redonne normalement un dihydrate. Nous n'avons pas étudié systématiquement les conditions qui permettent d'obtenir l'une ou l'autre variété, α ou β , en fonction de la variété initiale utilisée pour préparer le sel anhydre, mais il nous est arrivé d'obtenir, d'une part le triphosphate β alors que le sel avait été auparavant sous la forme α , et, d'autre part les dihydrates α et β à partir de deux échantillons du même $K_5P_3O_{10}$.

Composé « A ».

Le produit nouveau, « A », correspondant à une composition comprise entre $5 K_2O \cdot 3 P_2O_5 \cdot 2,45 H_2O$ et $5 K_2O \cdot 3 P_2O_5 \cdot 2,65 H_2O$, présent de 150 à 190° au cours de l'évolution précédente (120 à 170° à partir de β), est caractérisé par son spectre X comportant relativement peu de raies floues (fig. 2 et tableau p. 36); « A » est soluble dans l'eau. D'après les chromatogrammes le degré de condensation n'est pas unique : le triphosphate est intégralement disparu dans la plupart des cas, remplacé par les mono- et diphosphates. Les résultats des dosages effectués au

pH mètre sont les suivants : pour un groupement diphosphate $P_2O_4^{4-}$ existent de 2,0 à 2,5 groupements monophosphate PO_4^{3-} , le plus souvent 2,1.

La combinaison est très hygroscopique et nous n'avons pas pu avoir jusqu'ici de renseignements plus précis sur sa constitution. Remarquons cependant que l'eau présente n'est plus de l'eau d'hydratation mais de l'eau de constitution. En effet, le nombre de fonctions acides des phosphates présents (trouvés par potentiométrie en rapport avec les quantités de mono- et diphosphate) est tel, que l'eau (trouvée expérimentalement) doit assurer avec K_2O le nombre de cations correspondants ainsi :

à 2 $M_3PO_4 \cdot M_4P_2O_7$ correspond :



alors que nous trouvons expérimentalement :



à 2,5 $M_3PO_4 \cdot M_4P_2O_7$ correspond :



alors que nous trouvons expérimentalement :



Nous ne pouvons proposer aucune formule simple de répartition du potassium et de l'hydrogène sur les différents groupements phosphoriques. Il est probable d'ailleurs que dans l'espèce cristalline « A » des mono- ou diphosphates particuliers n'ont pas d'existence réelle, la répartition des cations devant être considérée pour tout l'édifice cristallin.

Composé « B ».

Le diagramme X (fig. 2 et tableau p. 36) considéré comme caractéristique du composé « B » est observable pour les échantillons obtenus par trempe pendant toute la durée du semi-palier de la courbe de perte de poids. Pendant ce temps le nombre de moles d'eau rapportées à 3 P_2O_5 varie régulièrement de 2,0 vers 220° à 1,8 à 260°. « B » est soluble dans l'eau et hygroscopique. Les chromatogrammes montrent des taches de diphosphate et, en quantité moindre de monophosphate; il n'y a pratiquement pas de triphosphate. Les dosages des acidités au pH mètre indiquent 0,95 à 0,90 groupement PO_4^{3-} par groupement $P_2O_4^{4-}$.

La encore l'eau est de l'eau de constitution assurant la saturation des acidités mises en évidence. En admettant la composition $5 K_2O \cdot 3 P_2O_5 \cdot 2 H_2O$ nous pouvons écrire trois formules représentatives simples, dont deux au moins ne correspondent qu'à un mode d'écriture, ce sont $KH_2PO_4 \cdot K_4P_2O_7$ et $K_3PO_4 \cdot K_2H_2P_2O_7$. En effet, les sels qui y figurent, d'une part, ne sont pas mis en évidence sur le spectre X (fig. 2), et d'autre part ne sont pas tous stables aux températures de l'ordre de 240°;

Une troisième formule pourrait être $K_2HPO_4 \cdot K_3HP_2O_7$. Mais les raies de diffraction de K_2HPO_4 sont connues et ne figurent pas parmi celles de « B »; il faudrait connaître celles de $K_3HP_2O_7$ pour affirmer que « B » n'est pas un mélange des deux phosphates considérés, mais, comme le produit « A », un composé cristallin dans lequel le monophosphate et le diphosphate constitutifs ne sont pas décelables.

Afin de comparer le spectre des cristaux « B » avec celui de $K_3HP_2O_7$, nous avons reproduit les expériences de OSTERHELD et AUDRIETH (5), qui n'ont pas donné de diagramme X. Au cours de ces expériences les auteurs chauffent des mélanges équimoléculaires de KH_2PO_4 et de K_2HPO_4 à 245° jusqu'à poids constant. L'homogénéité du mélange initial est réalisée en évaporant rapidement une solution aqueuse convenable; cependant la formation de $K_3HP_2O_7$ a lieu à 80% au mieux. La réaction est d'autre part mise en évidence par analyse thermique différentielle.

Nos essais ne conduisent pas toujours à des résultats reproductibles. Ils fournissent le plus souvent un mélange du composé « B » et de polyphosphate insoluble de Kurröl. La composition de ce dernier, présent en quantités notables, étant $K_2O \cdot P_2O_5$ ($R = 1$), celle de la fraction soluble est plus riche en K_2O que le mélange initial ($R = 1,5$). D'autre part les chromatogrammes de la partie soluble montrent principalement du diphosphate, mais aussi des quantités notables de mono- et un peu de triphosphate.

Nous retrouvons donc, au moyen de ces essais, le composé « B » à identifier, caractérisé par son diagramme X. Mais la nature de « B » n'est pas pour autant définie, elle le sera peut-être au cours de recherches ultérieures.

II. — Triphosphate tripotassique.

Préparation.

Nous avons préparé le triphosphate tripotassique sous la forme d'un hydrate $K_3H_2P_3O_{10} \sim 1 H_2O$, à partir de $K_5P_3O_{10}$, ou, mieux, à partir de $Na_5P_3O_{10}$ par l'intermédiaire de $Ag_5P_3O_{10}$; dans ce cas le sel d'argent est broyé au mortier en présence de solutions froides de KCl et HCl.

THILO et RÄTZ (6) ont décrit $Ag_5P_3O_{10}$ comme un précipité blanc amorphe. Nous obtenons un hydrate cristallisé (fig. 4), qui, par séchage à froid, dans le vide sur P_2O_5 donne $Ag_5P_3O_{10}$ cristallisé (fig. 4 et tableau p. 36). L'analyse fournit :

Ag_2O % = 71,85		
P_2O_5 % = 26,13	$\frac{Ag_2O}{P_2O_5} = 1,68$,	théorie 1,66.
H_2O % = 1,33		

Le sel de potassium est extrait de sa solution aqueuse par addition d'éthanol glacé. Une couche huileuse est recueillie et agitée en présence d'un excès d'éthanol froid. Elle blanchit et durcit peu à peu en cristallisant.

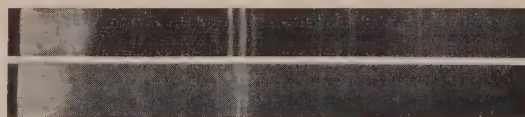


Fig. 4. — Spectres X :

1 : $Ag_5P_3O_{10}$ hydraté; 2 : $Ag_5P_3O_{10}$.

Le triphosphate tripotassique hydraté a aussi été préparé par DEWALD (7), qui a publié ses résultats au même moment que nous (8). L'auteur ajoute de l'acide acétique en excès à une solution froide de $K_5P_3O_{10}$; $K_3H_2P_3O_{10} \cdot n H_2O$ ($n \simeq 1$ ou 2, l'anion étant moins pur lorsque $n = 2$) est ensuite extrait de sa solution par addition de méthanol.

Caractères.

Le sel séché sous vide à froid sur P_2O_5 est hydraté et hygroscopique.

L'analyse d'échantillons séchés à fond nous a donné les résultats suivants :

K_2O % = 36,3;	34,9	K_2O = { 1,00
H_2O % = 9,58;	10,0	P_2O_5 = { 0,97
P_2O_5 % = 54,5 ;	54,3	
H_2O = { 1,38	soient	$K_3H_2P_3O_{10} \cdot 1,07 H_2O$
P_2O_5 = { 1,45	soient	$K_3H_2P_3O_{10} \cdot 1,18 H_2O$

Les chromatogrammes montrent un triphosphate ne contenant que des traces de diphosphate.

Le spectre de RX du produit est caractéristique (fig. 2 et tableau p. 36).

Evolution thermique.

L'évolution thermique de $K_3H_2P_3O_{10} \sim 1 H_2O$ dépend de la tension de vapeur d'eau : elle diffère suivant que l'eau peut, ou non, être éliminée instantanément.

1) Elimination instantanée de l'eau libérée :

Nous avons chauffé dans le vide, à 125° , de faibles quantités de $K_3H_2P_3O_{10} \sim 1 H_2O$ (quelques milligrammes) : une phase amorphe soluble se forme. Mais si le poids initial est de quelques centaines de milligrammes, les phénomènes sont plus compliqués et se rapprochent de ceux que l'on met en évidence à l'air.

2) Elimination non instantanée de l'eau libérée.

Considérons ce qui se passe à l'air : l'évolution thermique présente dans ce cas des analogies avec celle des dihydrates de triphosphate pentapotassique, une espèce cristallisée homogène prend naissance que nous désignons par « C » et que nous identifions par son spectre X. D'après les chromatogrammes, « C » contient des phosphates ayant les degrés de condensation 1 et 2 ; l'eau présente contribue à la saturation des acidités créées. La formule se rapprochant le plus des résultats d'analyse est $2 KH_2PO_4 \cdot K_2H_2P_2O_7$ ou $K_4H_6(2 PO_4 \cdot P_2O_7)$. « C » se forme également lorsque KH_2PO_4 est soumis à des conditions particulières de déshydratation (voir ci-dessous) et a été décrit à ce propos (8 à 11).

a) Chauffage continu à l'air.

— La courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 5) présente un crochet exothermique maximum à 117° , correspondant au passage du triphosphate tripotassique au corps « C ».

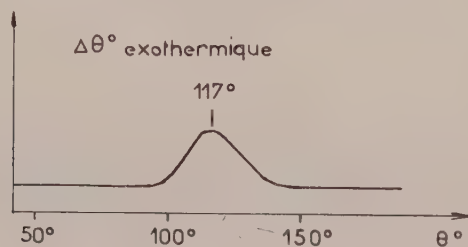


Fig. 5. — Courbe d'analyse thermique de $K_3H_2P_3O_{10} \cdot H_2O$.

— La courbe d'enregistrement à la thermobalance (fig. 6) ($100^\circ/h$, prises 800 mg) montre une diminution très lente de poids de 120 à 137° ($p = 1,25\%$) puis une légère reprise ($0,25\%$) due vraisemblablement au fait qu'une partie de l'eau dégagée, restée dans l'atmosphère autour du produit, est à nouveau fixée car « C » est hygroscopique.

L'examen des diagrammes X des produits obtenus par trempe indique la présence des composés cristallisés suivants :

à 123° , $K_3H_2P_3O_{10} \cdot 1 H_2O$ et très peu de sel « C » ;
à 137° , les deux combinaisons précédentes noyées dans une masse amorphe d'après l'observation au microscope polarisant ;
au delà de 137° , pendant la durée d'un palier, la combinaison « C ».

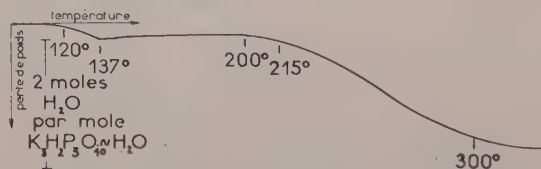


Fig. 6. — Courbe de thermopésée de $K_3H_2P_3O_{10} \cdot H_2O$.

D'après les chromatogrammes, la quantité de mono- et de diphosphate croît au détriment du triphosphate, au fur et à mesure que les raies de « C » se précisent sur le diagramme X (fig. 2 et tableau p. 36). Cependant il reste toujours un peu de triphosphate.

La perte devient ensuite importante à une température située entre 215 et 280° , suivant les préparations de triphosphate initial ; elle conduit directement au polyphosphate cristallisé de Kurrol (voir plus bas et fig. 1). Les premières traces d'insoluble apparaissent toujours vers 215° , quelle que soit, ultérieurement, la température à laquelle se produit la diminution importante de poids. Une explication analogue à celle donnée par THILLO et H. GRUNZE (10), de l'évolution thermique de KH_2PO_4 dans certaines conditions (voir plus bas) permettrait de comprendre pourquoi, ici, la déshydratation a parfois lieu tard : une couche imperméable de polyphosphate de Kurrol formée à la surface de la masse empêche le dégagement d'eau tant que la tension n'est pas trop forte à l'intérieur. On peut concevoir que l'homogénéité et la résistance de la pellicule externe dépendent de l'état physique des échantillons et diffèrent d'une préparation à l'autre.

b) Chauffage isotherme à l'air.

Par chauffage prolongé de $K_3H_2P_3O_{10} \sim 1 H_2O$ à 105° , la transformation observée à 137° par thermogravimétrie a lieu également. Il n'y a pas alors élimination d'eau. D'après les chromatogrammes mono- et diphosphates surtout sont présents, avec du triphosphate en moindre proportion.

III. — Déshydratation du monophosphate monopotassique KH_2PO_4 .

La déshydratation du monophosphate monopotassique, étudiée par de nombreux auteurs (3, 5, 8 à 18), est maintenant à peu près expliquée. Les phénomènes observés varient avec les conditions opératoires, dans la mesure où celles-ci modifient le contact entre la vapeur d'eau (dégagée ou ajoutée) et le produit.

1° Lorsque l'eau dégagée est rapidement éliminée, la déshydratation conduit directement au polyphosphate insoluble de Kurrol ; c'est ce que l'on constate au cours d'expériences :

— dans le vide ;

— dans l'air à température suffisamment basse pour que la décomposition de KH_2PO_4 soit lente ; ainsi à 220° , la transformation est totale. L'existence transitoire d'un peu de diphosphate est parfois signalée, mais ce sel ne constitue jamais un composé intermédiaire stable.

2° Lorsque l'eau dégagée n'est pas éliminée rapidement, des réactions plus compliquées sont mises en évidence, en particulier grâce aux courbes de déshydratation ; un palier situé entre 210 et 225° en chauffage isotherme, entre 265 et 285° , en chauffage linéaire ($150^\circ/h$) indique un arrêt de la perte d'eau dans ces intervalles de température ; la décomposition globale dépend du mode opératoire adopté.

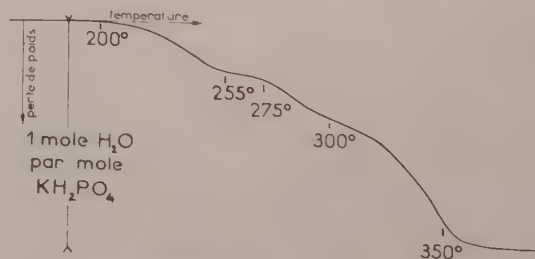


Fig. 7. — Courbe de thermopésée de KH_2PO_4 .

Dans le cas de thermogravimétries (fig. 7), (chauffage $150^\circ/h$, masse 1 g) en présence de la seule vapeur d'eau due à la réaction (9) le palier correspond à une perte de 3 % (perte totale 13,35 %), alors que mono-, di- et triphosphates sont présents dans le produit de trempe. Ce produit est cristallisé, malgré son aspect vitreux comme le montre le diagramme X que A. BOULLÉ et M^{me} DOMINÉ-BERGÈS (9) supposaient être celui de $K_3H_2P_3O_{10}$. Nous avons reconnu depuis (8) que le spectre n'ap-

partient pas au triphosphate, mais au produit d'évolution « C » de son monohydrate (fig. 2) (voir p. 34). THILO et H. GRUNZE (10) ont aussi obtenu « C » en maintenant KH_2PO_4 à 250° ; ils lui attribuent la formule $2 \text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Remarquons que TEREM et SAMAN AKALAN (11) avaient supposé la formation d'un corps instable de même formule globale $\text{K}_4\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{15}$, en observant une discontinuité de la courbe de perte de poids pour cette composition. THILO et H. GRUNZE (10) donnent de la formation de « C » l'interprétation suivante : une membrane de sel de Kurrol imperméable prend naissance à la surface des échantillons et empêche la déshydratation tant que la tension de vapeur sous la pellicule n'est pas suffisante pour la rompre. C'est à la faveur de la tension de vapeur d'eau à l'intérieur de la masse qu'apparaît le composé « C ». Ces auteurs ont pu enlever la couche externe en une seule pièce, et nous avons observé aussi des copeaux insolubles, qui, quantitativement, sont négligeables.

IV. — Déshydratation du diphosphate dipotassique.

Nous avons préparé le diphosphate dipotassique par deux méthodes, dues l'une à SCHWARZENBERG (19) l'autre à BOULLÉ (3) à la suite de CORNEC (18). $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cristallise soit hydraté ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$), soit anhydre (fig. 2). Il est toujours anhydre à 105° .

La chromatographie nous renseigne sur la pureté de l'anion. L'analyse fournit :

P_2O_5 % = 55,4	$\frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 1,01$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 1,03$
K_2O % = 36,9		
H_2O % = 7,28		

La déshydratation de $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ présente un certain nombre d'analogies avec celle de KH_2PO_4 ; les courbes de thermogravimétrie ($100^\circ/\text{h}$, prises 800 mg) (fig. 8) indiquent



Fig. 8. — Courbe de thermopese de $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

un début de perte de poids à partir de 230° , puis un arrêt de 260 à 285° ; la chromatographie montre que la quantité de monophosphate devient importante et, sur les diagrammes X, les raies du composé « C » apparaissent. Cependant la quantité de sel de Kurrol obtenue étant notable dès le début de la perte, les raies de « C » sont moins faciles à déceler sur le spectre que dans le cas de KH_2PO_4 .

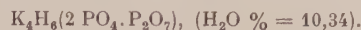
V. — Considérations sur le composé « C ».

a) Composition.

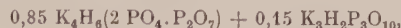
Lorsque le corps « C » existe, caractérisé par son spectre X, les chromatogrammes montrent toujours la présence de quantités notables de mono- et de diphosphates et d'un peu de triphosphate.

Les dosages potentiométriques ne permettent pas dans ce cas la distinction des di- et triphosphates et nous obtenons la valeur du rapport $\frac{\text{nombre de } \text{P}_2\text{O}_7^{4-}}{\text{nombre de } \text{P}_4\text{O}_{10}^{5-}}$ soit M. Cette valeur n'atteint pas 2, dans nos expériences.

Lors des chauffages prolongés du triphosphate tripotassique à 105° par exemple, la valeur de M se stabilise autour de 1,7. La teneur en eau du sel initial (9,6 %) serait d'ailleurs insuffisante pour assurer la transformation intégrale de celui-ci en « C », auquel nous attribuons avec THILO et H. GRUNZE (10) la formule



La quantité d'eau serait par contre parfaitement compatible avec la composition du mélange



dans laquelle le triphosphate restant est supposé anhydre; cette composition est d'autre part en accord avec le résultat du dosage potentiométrique.

Il arrive que la valeur de M soit un peu supérieure à 1,7 (tout en restant inférieure à 2), lorsque « C » a pour origine un échantillon de triphosphate plus riche en eau (nous savons que $\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ est hygroscopique).

Si nous chauffons le triphosphate dans un courant d'air enrichi en vapeur d'eau, des réactions supplémentaires d'hydrolyse ont lieu; elles se manifestent par l'apparition sur les diagrammes X, des raies caractéristiques de KH_2PO_4 . En conséquence, les quantités relatives de mono- et de diphosphate en présence n'ont plus de signification par rapport à la composition de « C ».

b) Essai de synthèse.

La formule représentative de « C », écrite sous la forme



laisse supposer que ce corps peut apparaître par addition de KH_2PO_4 et de $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Nos essais dans ce sens n'ont pas réussi :

— l'extraction des mono- et diphosphates d'une solution aqueuse commune fournit le mélange des deux sels;

— le chauffage prolongé de mélanges, à des températures inférieures à celle de début de décomposition de chaque constituant laisse les produits inchangés. Lorsque la température de décomposition est atteinte, la formation de « C » ne semble pas due à une addition de KH_2PO_4 et de $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, comme le montre l'exemple suivant : des mélanges synthétiques équimoléculaires $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sont chauffés à $100^\circ/\text{h}$ (prises 600 mg). A 237° il n'y a pratiquement plus de monophosphate, aussi bien d'après les chromatogrammes que d'après les spectres X; aux températures supérieures les chromatogrammes montrent à nouveau du monophosphate en quantités croissantes et le rapport M atteint 1,73 à 276° alors que le spectre X comporte très nettement les raies de C. Tout le monophosphate initialement présent a donc disparu avant que commence la formation de « C ».

c) Comparaison avec « A ».

Remarquons que les composés « A » et « C » comportent tous les deux approximativement 2 groupements PO_4^{3-} par groupement $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Il en résulte que leurs formules sont directement comparables lorsque les coefficients sont convenables : « A » serait $\text{K}_{20}\text{H}_{10}(2 \text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_7)_3$ et « C » $\text{K}_{12}\text{H}_{18}(2 \text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_7)_3$. Une étude ultérieure permettra peut-être de préciser si ce rapprochement est fortuit ou non.

VI. — Neutralisation par KOH des mélanges acides résultant de la déshydratation de H_3PO_4 .

Des polyphosphates ont été préparés en neutralisant par KOH 4 N des mélanges d'acides polyphosphoriques, dans les conditions décrites p. 15, à propos des sels correspondants de sodium.

Des essais analogues de JARY (20) avaient conduit à la mise en évidence d'un polyphosphate hydraté en longues chaînes, cristallisé, formé à partir des acides les plus condensés. Ce produit peut être complètement déshydraté dans le vide à la température ambiante; son diagramme X change lorsque la teneur en eau devient inférieure à 7-8 %. Le spectre rappelle alors celui du sel de Kurrol, vers lequel il évolue lorsque le phosphate est chauffé à $270-300^\circ$. THILO et SAUER (21) d'une part, KLEMENT et SCHMID (22) d'autre part ont obtenu le même polyphosphate hydraté, ces derniers auteurs en opérant par échanges d'ions.

Distances réticulaires en Å.

$K_5P_3O_{10}$		$K_5P_3O_{10} \cdot 2 H_2O \alpha$		$K_5P_3O_{10} \cdot 2 H_2O \beta$	
6,00 f	2,41 f	9,25 M	3,01 f	14,2 MF	2,91 F
4,88 f	2,39 tf	5,51 TF	2,94 M	8,90 MF	2,84 f
4,70 f	2,35 Mf	5,19 MF	2,91 Mf	8,48 f	2,83 f
3,88 tf	2,33 M	4,99 tf	2,89 tf	7,08 f	2,79 MF
2,77 tf	2,31 f	4,73 tf	2,85 Mf	6,86 f	2,78 tf
3,76 ttf	2,26 f	4,60 ttf	2,81 tf	6,31 Mf	2,73 ttf
3,54 tf	2,19 tf	4,52 tf	2,76 MF	5,47 Mf	2,70 ttf
3,24 Mf	2,15 ttf	4,20 tf	2,72 ttf	5,30 M	2,69 tf
3,02 tf	2,11 Mf	4,06 tf	2,69 tf	5,05 Mf	2,665 tf
2,97 TF	2,07 ttf	3,85 ttf	2,61 tf	4,74 f	2,64 tf
2,93 f	2,06 ttf	3,79 ttf	2,56 MF	4,58 M	2,61 M
2,89 f	2,04 ttf	3,60 Mf	2,53 f	4,42 tf	2,565 ttf
2,88 f	2,02 ttf	3,45 M	2,45 MF	4,24 Mf	2,53 f
2,78 tf	1,99 ttf	3,41 tf	2,42 f	4,00 Mf	2,51 ttf
2,72 F	1,97 ttf	3,31 MF	2,40 Mf	3,60 Mf	2,495 M
2,69 tf	1,92 MF	3,26 tf	2,395 ttf	3,53 ttf	2,44 tf
2,54 f	1,85 M	3,24 tf	2,36 MF	3,50 M	2,43 tf
2,47 tf	1,77 M	3,18 tf	2,34 ttf	3,27 Mf	2,405 ttf
2,42 tf		3,11 Mf	2,30 MF	3,23 Mf	2,38 f
		3,09 Mf	2,25 MF	3,15 ttf	2,335 Mf
		3,05 F	2,20 M	3,07 TF	2,32 ttf
		3,03 F	2,18 M	3,04 Mf	2,29 f
				3,015 M	2,24 MF
				2,97 M	2,20 f

Distances réticulaires en Å.

Composé A	Composé B		$K_3H_2P_3O_{10} \cdot H_2O$	Composé C
4,84 tf	6,55 tf	2,87 f	6,45 f	5,41 f
4,69 ttf	5,70 ttf	2,84 F	6,00 tf	4,67 M
4,46 f	4,96 ttf	2,76 tf	5,61 MF	4,30 f
4,33 Mf	4,66 tf	2,70 ttf	5,54 tf	3,58 MF
3,97 f	4,60 ttf	2,66 f	5,39 tf	3,52 TF
3,44 ttf	4,48 ttf	2,54 ttf	4,70 tf	3,07 MF
3,35 ttf	4,35 ttf	2,53 ttf	3,76 tf	2,89 F
3,16 tf	4,30 ttf	2,49 f	3,61 M	2,82 tf
3,05 F	4,21 ttf	2,48 f	3,54 f	2,55 M
3,01 M	3,98 ttf	2,46 ttf	3,40 Mf	2,51 f
2,92 M	3,87 tf	2,45 tf	3,21 M	2,40 Mf
2,85 MF	3,76 Mf	2,41 ttf	3,13 TF	2,34 Mf
2,76 tf	3,52 f	2,39 ttf	3,10 tf	2,25 M
2,64 ttf	3,36 f	2,38 tf	2,81 M	2,23 tf
2,60 tf	3,22 MF	2,36 f	2,76 f	
2,49 Mf	3,16 ttf	2,31 Mf	2,75 f	
2,41 f	3,13 ttf	2,22 ttf	2,65 tf	
2,21 M	3,07 tf	2,10 Mf	2,55 tf	
2,16 M	3,02 MF	2,07 f	2,49 Mf	
2,09 M	2,97 MF	2,04 tf	2,46 Mf	
1,95 f	2,93 f		2,43 Mf	
			2,36 tf	
			2,24 ttf	
			2,235 tf	
			2,23 ttf	
			2,20 M	
			2,175 f	
			2,155 f	

Distances réticulaires en Å.

Triphosphate d'argent hydraté	$Ag_5P_3O_{10}$
10,2 M	4,69 M
8,90 M	3,58 M
5,09 M	3,21 Mf
4,79 M	3,03 f
3,89 Mf	2,96 tf
3,72 Mf	2,85 tf
3,62 tf	2,80 tf
3,38 Mf	2,76 F
3,07 Mf	2,69 F
2,98 tf	2,60 f
2,87 TF	2,54 tf
2,71 TF	2,48 ttf
2,61 M	2,42 tf
2,54 f	2,34 f
2,47 Mf	2,31 tf
2,39 M	2,12 ttf
2,31 f	2,06 M

Au cours de nos expériences, l'intérêt d'une étude des polyphosphates moins condensés de la même série nous est apparu; mais nos résultats sont encore trop peu nombreux pour être exposés ici.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) G. W. MOREY, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 4724.
- (2) J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its compounds I Chemistry*, Interscience Publishers, New York, London, 1958.
- (3) A. BOULLÉ, *Ann. Chim.*, 11^e série, 1942, **17**, 213.
- (4) E. THILO et H. J. SEEMANN, *Z. anorg. all. Chem.*, 1951, **267**, 65.
- (5) R. K. OSTERHELD et L. F. AUDRIETH, *J. phys. Chem.*, 1952, **56**, 38.
- (6) E. THILO et R. RÄTZ, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1949, **258**, 33.
- (7) W. DEWALD, *Z. angew. Chem.*, 1955, **67**, 654.
- (8) A. BOULLÉ, M. DOMINÉ-BERGÈS et C. MORIN, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 1772.
- (9) A. BOULLÉ et M. DOMINÉ-BERGÈS, IUPAC, Colloque Münster, 2-6 sept. 1954, p. 253.
- (10) E. THILO et H. GRUNZE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1955, **281**, 262.
- (11) N. TEREM et SAMAN AKALAN, *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 1374.
- (12) P. PASCAL, *Bull. Soc. chim.*, 1924, **35**, 1127.
- (13) S. J. KIEHL et G. H. WALLACE, *J. amer. chem. Soc.*, 1927, **49**, 381.
- (14) P. ASKENASY et F. NESSLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1930, **189**, 307.
- (15) S. S. DRAGOUNOFF, *S. Tech. Institut des Engrais*, 1930, p. 409.
- (16) R. LAUFFENBURGER, *Thèse*, Strasbourg, 1932.
- (17) C. R. McCULLOUGH, USP 2021012, 1932.
- (18) E. CORNEC, *Traité de Chimie minérale* (Pascal), 1934, VI, 288 et 292.
- (19) A. SCHWARZENBERG, *Ann. der Chem. Pharm.*, 1848, **65**, 133.
- (20) R. JARY, *Ann. Chim.*, 13^e série, 1957, **2**, 58.
- (21) E. THILO et R. SAUER, *J. für praktische Chem.*, 1957, **4**, 324.
- (22) R. KLEMENT et J. SCHMID, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1957, **290**, 113.

Résumé et conclusions.

L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer peut se résumer comme suit :

I. — Phosphates condensés de sodium.

La déshydratation de H_3PO_4 dans le vide fournit des mélanges d'acides polyphosphoriques linéaires, appartenant à une série homologue, mais aucun terme ne peut être obtenu pur par ce mode opératoire; le mélange dont le degré de condensation moyen est 2 contient environ 50 % du P_2O_5 sous forme d'acide diphosphorique $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Nous avons préparé les sels de sodium $\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ correspondant à la saturation des acidités fortes ($2 \leq n \leq 15$). Ces phosphates sont amorphes sauf celui en $n = 2$.

Un polyphosphate de la même famille pour lequel $n = 96$ a été extrait d'une solution aqueuse de sel de Graham (phosphate vitreux de longue chaîne).

Le triphosphate trisodique cristallisé $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$ est dû à la précipitation par l'éthanol d'une solution de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de HCl telle que :



Une nouvelle variété cristallisée de diphosphate disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, désignée par β — pour la différencier de celle qui provient de la déshydratation partielle à 220° de NaH_2PO_4 , soit α — se forme au cours de l'évolution thermique (dans le vide à 150°) de tous les polyphosphates précédents. Ce résultat est à rapprocher de celui dû à BUES et GEHRKE selon lequel une périodicité correspondant à deux tétraèdres PO_4 pourrait être envisagée dans les chaînes de polyphosphates anhydres de la même série, représentés par le sel de Graham. Le triphosphate



donne naissance à $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ β aussi bien dans l'air que dans le vide.

Le diphosphate disodique β est caractérisé comme diphosphate par sa composition, ses chromatogrammes, la neutralisation des deux dernières acidités, (analogue à celle de l'acide $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) et son évolution thermique; toutes ces propriétés sont les mêmes pour $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ α .

Les spectres de diffraction de rayons X et d'absorption infrarouge permettent de distinguer les variétés α et β , et de suivre la transformation $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\beta \rightarrow \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ α ; celle-ci a été réalisée sous pression de $1,7\text{ kg/cm}^2$ d'azote à 220° ; elle n'a pas lieu sous 15 kg/cm^2 à 185° .

L'interprétation des spectres d'absorption infrarouge de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ α et β conduit aux résultats et hypothèses suivants :

Les structures moléculaires des variétés α et β ne sont pas identiques.

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ β ne peut être qu'un mélange de plusieurs formes de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

On peut concevoir que dans l'une des variétés les deux oxhydriles sont fixés sur le même atome de phosphore et que dans l'autre, il y a un oxhydrile fixé sur chaque atome de phosphore; la disposition correspondant aux

deux oxhydriles sur le même P caractériserait alors l'espèce α .

On peut également envisager une isomérisie de rotation telle que, si un groupement oxhydrile est fixé sur chaque atome de phosphore, deux dispositions sont possibles; il ne peut pas y avoir d'isomérisie de rotation si les deux oxhydriles sont fixés sur le même atome de phosphore.

Ces diverses hypothèses ne sont pas incompatibles entre elles.

II. — Phosphates condensés de calcium.

A. Il est nécessaire de préciser les conditions de déshydratation du monophosphate monocalcique et la composition exacte de l'échantillon initial, les produits formés pendant l'évolution étant très différents suivant la température, l'atmosphère en contact et la valeur du rapport $R = \frac{\text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5}$. Le produit anhydre obtenu entre 650 et 970° est toujours le polyphosphate linéaire cristallisé β .

a) Si la déshydratation a lieu dans le vide, elle donne naissance à un mélange de polyphosphates linéaires amorphes qui cristallisent à partir de 460° . Conformément aux résultats antérieurs la variété δ de polyphosphate linéaire ne se forme que si le rapport R est légèrement supérieur à 1.

b) Si la réaction est effectuée dans l'air, la vapeur d'eau libérée par la déshydratation favorise la cristallisation de certains composés :

Lorsque le rapport R est légèrement supérieur à 1, le diphosphate $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ se forme d'abord, ainsi qu'une phase amorphe acide; celle-ci constitue un milieu propice à l'apparition de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, pourvu que la température ne soit pas trop élevée et la déshydratation trop avancée.

Lorsque le rapport initial R est inférieur à 1, les premiers cristaux obtenus sont ceux de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

A plus haute température cristallisent successivement le triphosphate $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ et la variété γ de polyphosphate linéaire. Cette forme de polyphosphate est précédée par une phase amorphe acide dans chacune de nos expériences; elle s'oppose en cela à la variété δ mentionnée plus haut.

B. Nous avons isolé à l'état pur chacun des phosphates précédents et observé leur déshydratation; celle-ci donne lieu à deux remarques :

La stabilité thermique de chacun des sels précédents est notable lorsque les composés sont à l'état pur; par contre, elle est plus faible lorsque ces composés sont engagés comme constituants de mélanges contenant une phase amorphe acide.

La déshydratation de ces phosphates, pris individuellement, conduit fréquemment à la formation, hors de leur zone normale de stabilité — telle qu'elle est définie par le diagramme binaire publié — de combinaisons anhydres. C'est le cas pour :

— Le triphosphate $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ dont la décomposition fournit dès 580° — outre un polyphosphate linéaire — le

pentaphosphate linéaire $\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$, connu sous le nom de trémélite. D'après le diagramme, cette espèce n'est stable qu'entre 915 et 985°.

— Un diphosphate préparé au laboratoire et déjà décrit, de formule $\text{Ca}_{1,37}\text{H}_{1,26}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pour lequel le résidu anhydre, obtenu à 600°, contient la variété β de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, alors que la transformation $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \gamma \rightarrow \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \beta$ a été signalée entre 700 et 750°.

Le diphosphate $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ conduit, par deshydratation, à $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7 \gamma$ et au polyphosphate δ , c'est-à-dire aux espèces prévisibles; cependant, si le rapport R est légèrement inférieur à sa valeur théorique 1,50, des réactions secondaires interviennent.

Dans le cas du diphosphate $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, le départ d'eau donne naissance à un mélange amorphe de polyphosphates linéaires; le polyphosphate β résulte de la cristallisation, à température supérieure à 470°.

C. Des mélanges de polyphosphates linéaires, amorphes et hydratés ont été préparés par neutralisation par CaCO_3 d'acides dus à la déshydratation dans le vide de H_3PO_4 . La séparation des solutions en plusieurs phases, le pourcentage d'eau retenue et la température de décomposition dépendent du degré moyen de condensation.

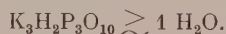
L'évolution thermique correspondant à la formation de diphosphates a partiellement lieu, mais est moins nette que pour les sels analogues de sodium.

III. — Phosphates condensés de potassium.

Nous avons obtenu deux variétés cristallisées de triphosphate pentapotassique dihydraté $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Celle que nous désignons par α résulte, le plus souvent, de l'hydratation spontanée à l'air de $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($5 \text{K}_2\text{OP}_2\text{O}_5$), ou de l'évaporation de solutions aqueuses. La variété β est précipitée de la solution aqueuse par addition d'éthanol. Les échantillons préparés contiennent toujours des traces de diphosphate.

Les courbes de déshydratation thermique sont semblables pour les deux espèces. Deux composés cristallisés nouveaux, très hygroscopiques, existent transitoirement pendant cette déshydratation. Ils ne contiennent que les anions mono- et diphosphoriques dans un rapport moléculaire M. Pour le premier composé, soit « A », M est compris entre 2,0 et 2,5, la composition en eau étant comprise entre 2,45 et 2,65 H_2O par $5 \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5$; aucune formule simple ne lui correspond. Pour le second composé, soit « B », M est compris entre 0,95 et 0,90 et la teneur en eau rapportée à $5 \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5$ est comprise entre 2,0 et 1,8 H_2O ; nous ne pouvons pas conclure quant à la nature du corps « B ». Le triphosphate pentapotassique anhydre est le produit final.

Nous avons préparé le triphosphate tripotassique cristallisé :



La déshydratation partielle de quelques mg de ce sel, dans le vide, donne naissance à une phase amorphe; lorsque l'expérience est faite sur quelques centaines de mg, soit dans le vide, soit dans l'air, un composé cristallisé, « C », de formule $2 \text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ou $\text{K}_4\text{H}_6(2 \text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_7)$ se forme.

Le monophosphate KH_2PO_4 , déshydraté dans le vide ou dans l'air à 220°, est transformé intégralement en sel de Kurrol, suivant une réaction connue; il n'apparaît pas de corps transitoires, sauf quelques traces de diphosphate. Au contraire une étape intermédiaire est mise en évidence sur la courbe de perte de poids, au cours de chauffages linéaires à l'air; elle correspond au composé « C » caractérisé par son diagramme X. Une évolution semblable a lieu pour $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, mais elle est partiellement masquée par la présence de quantités notables de polyphosphate linéaire de Kurrol.

IV. — Évolution thermique comparée des triphosphates hydratés de sodium et de potassium.

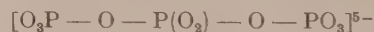
Les triphosphates hydratés $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$ d'une part, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (α et β) et $\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ d'autre part, subissent une véritable destruction de l'anion à température peu supérieure à 100°, lorsque débute la déshydratation.

Cependant, une grande différence est observée entre le comportement des sels de sodium celui des sels de potassium (compte tenu du fait que les conditions opératoires ne sont pas toujours identiques) :

Les deux phosphates de sodium donnent naissance à des phases cristallines ne contenant chacune qu'un anion (mono- ou diphosphorique); en effet, d'une part $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ conduit, d'après THILO, au mélange de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et de NaH_2PO_4 , d'autre part nous avons constaté que $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$ conduit à $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \beta$.

Au contraire, les deux phosphates de potassium fournissent des combinaisons cristallisées où sont présents, à la fois, les anions mono- et diphosphoriques, combinaisons qu'il n'est pas toujours possible de représenter par une formule simple; tel est le cas du corps « A » formé à partir de $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \alpha$ ou β .

De plus, si nous considérons la formule développée de l'anion triphosphorique



la coupure la plus simple que l'on peut envisager donne naissance à un anion mono- et à un anion diphosphorique; c'est bien ce que l'on observe pour le sel pentasodique. Par contre, le mécanisme permettant de passer, d'une part du triphosphate trisodique ou diphosphate disodique β , d'autre part des triphosphates penta- et tripotassiques aux composés « A », puis « B », et « C », respectivement doit être plus compliqué.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Applications de la résonance magnétique nucléaire aux composés du phosphore.* »

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 juillet 1960.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1962)
